



*Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Caminos,
Canales y Puertos.*
UNIVERSIDAD DE CANTABRIA



***ANÁLISIS DE EVOLUCIÓN DEL
ENVEJECIMIENTO DE
RECUBRIMIENTOS ORGÁNICOS
MEDIANTE EL USO DE LA TÉCNICA
DE ESPECTROSCOPÍA DE
IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA***

Trabajo realizado por:

Sergio González Carro

Dirigido:

Borja Arroyo Martínez

Sergio Cicero González

Titulación:

**Máster Universitario en
Integridad y Durabilidad de
Materiales, Componentes y
Estructuras**

Santander, Septiembre de 2019

TRABAJO FIN DE MÁSTER



Análisis de evolución del envejecimiento de recubrimientos orgánicos mediante el uso de la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica

ÍNDICE

1	INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	1
1.1	Impacto económico de la corrosión	1
1.2	Formas de atenuar la corrosión.....	2
1.2.1	Consideraciones a tener en cuenta en el diseño	3
1.2.2	Métodos de protección que usan recubrimientos.....	4
1.2.3	Métodos de protección sin recubrimientos.....	6
1.3	Corrosión en ambientes marinos.....	7
1.4	Objetivos	8
2	TÉCNICAS DE ENVEJECIMIENTO ACELERADO Y DE CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA USADAS EN RECUBRIMIENTOS ORGÁNICOS.....	11
2.1	Ensayos de envejecimiento acelerado para evaluar el comportamiento frente a la corrosión.....	11
2.2	Introducción a la electroquímica	16
2.3	Espectroscopía de impedancia electroquímica	18
2.3.1	Fundamentos de la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica.....	19
2.3.2	Uso de espectroscopía de impedancia electroquímica junto a ensayos de envejecimiento acelerado.....	25
2.4	Técnica electroquímica cíclica acelerada.....	26
2.5	Resumen	30
3	DESCRIPCIÓN DE LOS ENSAYOS, MATERIALES Y EQUIPO UTILIZADOS	33
3.1	Materiales	33
3.1.1	Sustrato metálico.....	33
3.1.2	Recubrimientos.....	34
3.2	Ensayos de envejecimiento y caracterización realizados	35



Análisis de evolución del envejecimiento de recubrimientos orgánicos mediante el uso de la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica

3.2.1	Espectroscopía de impedancia electroquímica.....	35
3.2.2	Inmersión alterna + cámara UV.....	38
3.2.3	Niebla salina	42
3.2.4	Ensayo en condiciones reales.....	44
3.2.5	Técnica electroquímica acelerada	45
3.2.6	Técnica electroquímica acelerada + Niebla salina	46
3.3	Planificación de los ensayos.....	46
3.3.1	Primera fase.....	47
3.3.2	Segunda fase.....	49
4	EVOLUCIÓN DE LOS ENSAYOS, RESULTADOS Y ANÁLISIS	53
4.1	Primera fase	53
4.1.1	Ensayos de laboratorio, inmersión alterna + cámara UV.....	54
4.1.2	Ensayo en condiciones reales.....	69
4.1.3	Conclusiones preliminares.....	77
4.2	Segunda fase	78
4.2.1	Ensayo de inmersión alterna + cámara UV	79
4.2.2	Niebla salina	90
4.2.3	Técnica electroquímica acelerada	101
4.2.4	Conclusiones de la segunda fase.....	112
5	RESUMEN Y CONCLUSIONES	113
6	TRABAJO FUTURO	115
7	REFERENCIAS.....	117



Análisis de evolución del envejecimiento de recubrimientos orgánicos mediante el uso de la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica



Análisis de evolución del envejecimiento de recubrimientos orgánicos mediante el uso de la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica



1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

La corrosión es la pérdida o deterioro de las propiedades físicas y químicas de un metal, al interactuar con su medio. Ocurre de forma natural, causando la transformación del metal en un óxido, que es un compuesto más estable. De manera más general, puede entenderse como la tendencia general que tienen los materiales a buscar su forma de mayor estabilidad o de menor energía interna.

1.1 Impacto económico de la corrosión

Al igual que otros peligros naturales como terremotos o condiciones climáticas severas, la corrosión puede causar pérdidas económicas o de seguridad muy graves en la infraestructura mundial, por ejemplo, en puentes, oleoductos, depósitos, sistemas de agua y aguas residuales, maquinaria industrial... Sin embargo, a diferencia de otros sucesos naturales inevitables, la corrosión puede controlarse y prevenirse con los medios adecuados. Tomar las medidas necesarias para evitar los daños producidos por la corrosión obviamente también tiene un coste, pero éste es mucho menor que las posibles pérdidas que se pueden generar si no se aplican estas medidas.

Desde el punto de vista económico, las pérdidas ocasionadas por la corrosión pueden ser tanto directas como indirectas:

- Pérdidas directas: Son aquellas que afectan de manera inmediata por la aparición de la corrosión. No sólo por la rotura y sustitución de componentes, sino también a la necesidad de utilización de materiales metálicos más resistentes a la corrosión o del empleo de medidas de protección contra la corrosión.



- Pérdidas indirectas: Son aquellas derivadas de los fallos debidos a la corrosión. Las más significativas son las ocasionadas por paradas de producción provocadas por fallos y las responsabilidades civiles y penales a causa de posibles accidentes.

Según el estudio "International Measures of Prevention, Application, and Economics of Corrosion Technologies" publicado en 2016 por NACE International [1], se estima que el coste global de la corrosión es de US \$ 2,5 billones, cifra equivalente a aproximadamente al 3,4% del PIB mundial (2013).

Al utilizar las medidas de control de la corrosión disponibles, se estima que se podrían realizar ahorros de entre el 15 y el 35% del coste de la corrosión; es decir, entre US \$ 375.000 y \$ 875.000 millones anualmente a nivel mundial. Además, estos costes generalmente no incluyen la seguridad individual o las consecuencias ambientales.

El alto coste de la corrosión se conoce desde hace años; Uhlig realizó un estudio exhaustivo en 1949 [2] que reveló un costo de corrosión equivalente al 2.5% del PIB de los Estados Unidos.

Para intentar evitar los posibles problemas de seguridad derivados de la corrosión, así como para reducir enormemente los gastos ocasionados por ésta, es muy importante el estudio de la misma y de los diversos medios para evitar o atenuar sus efectos.

1.2 Formas de atenuar la corrosión

Existen varios métodos para evitar o atenuar la corrosión de los metales. Dependiendo del tipo de ambiente en el que se encuentre en servicio el metal, el tipo de protección que se desee y el metal que se esté utilizando, se utilizará uno u otro.



Los métodos para atenuar la corrosión podrían agruparse en tres grandes bloques: aquellos que dependen únicamente del diseño, los que utilizan algún tipo de recubrimiento y los que no utilizan recubrimiento.

A continuación, se describen los métodos para atenuar la corrosión más frecuentes.

1.2.1 Consideraciones a tener en cuenta en el diseño

Diseño

El propio diseño de un componente puede ser relevante a la hora de presentar una mayor o menor tendencia a la corrosión. Prácticas tan sencillas como evitar juntas o zonas en las que se pueda acumular agua, pueden mejorar de forma notable el comportamiento frente a la corrosión de un elemento.

Selección adecuada del metal utilizado

La selección del metal adecuado para unas determinadas condiciones de trabajo también influye en los efectos que puede causar la corrosión.

Cuanto más electropositivo (más noble) sea un metal, menor tendencia a oxidarse tendrá, aunque esto también suele estar asociado a un mayor coste.

También es muy importante que metales con noblezas muy distintas no estén trabajando juntos, puesto que esto hará que el metal más electronegativo (menos noble) se oxide con mayor rapidez.

Cambios en las condiciones ambientales

La tasa de corrosión también puede detenerse o reducirse con la alteración de las condiciones ambientales en las que se encuentra el metal.



La humedad y contenidos de azufre, cloruros y oxígeno en líquidos y gases deben mantenerse a bajos niveles para incrementar la esperanza de vida de un metal, y usar agua menos salina y/o dura tiene un efecto positivo.

Evidentemente, cambiar las condiciones bajo las que trabaja un metal suele tener un coste muy alto y/o ser muy difícil o imposible.

1.2.2 Métodos de protección que usan recubrimientos

Recubrimientos orgánicos

Los recubrimientos orgánicos son polímeros y resinas producidas de forma natural o sintética, generalmente formulados para aplicarse como líquidos que se secan o endurecen formando películas de superficies delgadas en los materiales del sustrato. Son de los métodos más utilizados para proteger metales frente a la corrosión.

El principio está basado en crear una barrera de protección que impida el contacto directo del metal con un medio corrosivo. Los recubrimientos orgánicos pueden otorgar a las superficies resistencia a agentes físico-químicos como la corrosión, ataques químicos, inmersión en agua, rayos ultravioleta, altas temperaturas... Además, confieren propiedades de resistencia al ataque de agentes biológicos, como el fouling, moho, bacterias...

Recubrimientos metálicos

Los recubrimientos metálicos se obtienen por diversos procedimientos, fundamentalmente por inmersión en caliente o electrodeposición. El principio de protección frente a la corrosión es diferente según la naturaleza del metal de recubrimiento.



- **Recubrimientos con metales más nobles que el sustrato:** La protección se realiza por el principio del efecto barrera, al igual que en los recubrimientos orgánicos, pero con el inconveniente de que, si hay presencia de poros o agrietamiento en el recubrimiento, el metal base actúa como ánodo y se oxida.
- **Recubrimiento con metales menos nobles que el sustrato:** La protección se realiza por el principio de protección anódica, es decir, el metal del recubrimiento, al ser menos noble que el sustrato, es más oxidable que este, lo que convierte al recubrimiento en un ánodo galvánico o ánodo de sacrificio, haciendo que este se exponga a la degradación por corrosión para salvar el sustrato que es más valioso.

Entre los recubrimientos con metales menos nobles más utilizados, cabe destacar el galvanizado. El galvanizado es un método de prevención de corrosión que consiste en recubrir una aleación de hierro o acero con una capa delgada de zinc. El objetivo de este método es que los átomos de zinc del recubrimiento reaccionen con las moléculas de aire, oxidándose el recubrimiento y retardando la corrosión de la pieza que cubre.

Recubrimientos cerámicos

Para algunas aplicaciones es recomendado el uso de un recubrimiento cerámico que le confiera al metal un acabado terso y duradero.

El metal se recubre normalmente con una capa de porcelana formada por una fina capa de vidrio fundido en la superficie del mismo de tal modo que se adhiera bien y presente un coeficiente de expansión ajustado al metal base. Estos recubrimientos tienen la ventaja de que son fáciles de limpiar y tienen una gran resistencia a la corrosión, pero son más difíciles de aplicar y tienen peores propiedades mecánicas que otros recubrimientos.



1.2.3 Métodos de protección sin recubrimientos

Anodización

Este sistema de protección se trata de un procedimiento electrolítico de pasivación; es decir, se trata de un proceso a través del cual se forma una película inerte encima de la superficie de un elemento metálico que lo protege de la corrosión. Este proceso es utilizado para incrementar el grosor de la capa natural de óxido que posee el material en su superficie.

La anodización tiene la gran ventaja de no solo añadir protección contra corrosión y roce, sino que además proporciona una mayor adhesión para la posterior aplicación de pinturas y pegamentos que el metal descubierto.

Este proceso normalmente se lleva a cabo con el aluminio, introduciendo un objeto en una solución electrolítica y haciendo pasar una corriente directa a través de esta.

Esta corriente hará que el aluminio libere hidrógeno y oxígeno, generando óxido de aluminio, que se trata de un óxido pasivo que protege al aluminio de la corrosión, y se unirá al mismo para incrementar el grosor de su capa superficial.

La anodización genera cambios en la textura microscópica de la superficie y en la estructura cristalina del metal, haciendo que se genere una alta porosidad en ella.

Esto, a pesar de mejorar la fuerza y resistencia a la corrosión del metal y la adhesión de recubrimientos, también puede hacerlo más quebradizo y reducir su resistencia a altas temperaturas.



Protección catódica

La protección catódica es una técnica para controlar la corrosión galvánica de una superficie de metal convirtiéndola en el cátodo de una celda electroquímica, lo que significa que no sufre corrosión.

Existen dos formas habituales de aplicar este método de protección:

- **Colocación de ánodos de sacrificio:** Los ánodos de sacrificio son elementos hechos de una aleación metálica con mayor tendencia a la oxidación que el metal a proteger, es decir, con un potencial de reducción más electronegativo. La diferencia de potencial entre los dos metales implica que el ánodo se corroe conservando el metal base, ya que el material del ánodo se consumirá con preferencia al metal a proteger.
- **Sistemas de corrientes impresas:** En estructuras muy grandes o donde la resistividad a electrolitos es alta, los ánodos de sacrificio no pueden generar suficiente corriente como para proteger toda la superficie. En estos casos se utiliza un sistema de protección catódica por corrientes impresas. Estos sistemas consisten en unos ánodos conectados a una fuente de corriente directa. La diferencia de potencial entre el ánodo y el cátodo es forzada por esta corriente impuesta.

1.3 Corrosión en ambientes marinos

Las condiciones de los ambientes marinos son, en ocasiones, realmente dañinas para la estabilidad electroquímica de los metales. Estos ambientes son especialmente agresivos para muchos de los metales utilizados en la construcción, en especial los elementos de acero.

Estos ambientes no se limitan únicamente a los que se encuentran en contacto directo con el mar o en la propia costa, sino que también incluyen los ambientes cuya proximidad al mar hace que puedan ser invadidos principalmente por cloruros de



procedencia marina que habitualmente viajan disueltos en la neblina marina. Es complicado fijar una distancia tierra adentro dentro de la cual pueda considerarse que el ambiente va a ser agresivo. La capacidad del mar de dispersar el agua en el aire en su choque con la costa junto a la acción del viento, hacen que este efecto pueda adentrarse varios kilómetros tierra adentro o llegar hasta alturas importantes.

La aportación del ion cloruro del agua del mar, es capaz de difundirse a través de los materiales del recubrimiento y avanzar hasta alcanzar la superficie metálica. Para este tipo de ataque las sucesivas barreras protectoras son vencidas en el tiempo. La exposición de elementos metálicos a la influencia de ambientes marinos requiere, en todo caso, de una protección muy especial complementada por unas labores de mantenimiento constantes que no permitan el inicio de procesos corrosivos. Aun así, es muy difícil lograr resultados aceptables en estos ambientes.

En los últimos años, la tendencia es construir cada vez más estructuras mar adentro. Es por esto que es de vital importancia desarrollar métodos capaces de evitar de forma efectiva la corrosión en metales ubicados en ambientes marinos.

1.4 Objetivos

El objetivo de este trabajo es llevar a cabo la caracterización de una serie de recubrimientos orgánicos nanoaditivados para determinar así la eficacia de éstos, así como sus posibles ventajas y desventajas frente a otros recubrimientos.

Este trabajo se encuentra dentro del marco de un proyecto interno del CTC en el que se pretenden **desarrollar una serie de nuevos nanoaditivos multifuncionales que presenten un buen efecto barrera frente a la corrosión orientados para su uso en recubrimientos anticorrosivos de altas prestaciones en aplicaciones offshore.**



Se establece el presente trabajo como punto de partida para el aprendizaje del trabajo de laboratorio y la introducción en la actividad investigadora, con vistas al desarrollo de un trabajo en el laboratorio del CTC.

Se han realizado dos fases separadas de ensayos, la primera en la que se ha hecho una criba inicial de varios sistemas de recubrimiento, y la segunda en la que se han estudiado los aditivos seleccionados en mayor profundidad. Ambas fases han consistido, primero, en el envejecimiento de los recubrimientos mediante ensayos de degradación acelerada y, paralelamente, en la caracterización de dichos recubrimientos mediante el uso de técnicas electroquímicas.

En el presente documento se realiza, en primer lugar, una revisión bibliográfica sobre diferentes ensayos utilizados para el envejecimiento acelerado de recubrimientos, así como de las técnicas electroquímicas utilizadas durante el desarrollo de las labores de caracterización de los diferentes recubrimientos estudiados.

A continuación, se hace una descripción detallada de los ensayos llevados a cabo, así como de los materiales y equipos utilizados.

Por último, se presentan los resultados obtenidos de los ensayos y las caracterizaciones realizadas, y se desarrolla el análisis y las conclusiones extraídas de dichos resultados.



Análisis de evolución del envejecimiento de recubrimientos orgánicos mediante el uso de la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica





2 TÉCNICAS DE ENVEJECIMIENTO ACELERADO Y DE CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA USADAS EN RECUBRIMIENTOS ORGÁNICOS

Los ensayos de envejecimiento acelerados acompañados de análisis de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) son una herramienta muy útil para monitorear el deterioro de recubrimientos orgánicos bajo condiciones controladas y en tiempos relativamente reducidos. En este apartado se lleva a cabo una revisión bibliográfica de los métodos de envejecimiento acelerado más utilizados, así como de la técnica electroquímica de espectroscopía de impedancia electroquímica y del uso de la técnica electroquímica acelerada (ACET) para la caracterización de recubrimientos orgánicos.

2.1 Ensayos de envejecimiento acelerado para evaluar el comportamiento frente a la corrosión

Los ensayos de envejecimiento acelerado se realizan bajo condiciones mucho más agresivas que las que se podrían encontrar en condiciones reales o de servicio. Gracias a esto se aceleran los mecanismos de corrosión del material de interés y permite el estudio de diferentes variables en un período mucho más corto que si hubiera estado expuesto a condiciones reales.

El control de las condiciones del ensayo permite identificar el efecto de los distintos factores que influyen en la corrosión, y los resultados obtenidos permiten diseñar recubrimientos con una mejor respuesta frente a diferentes condiciones ambientales.

Por lo tanto, asumiendo que todos los sistemas de protección dentro de un mismo ensayo están bajo las mismas condiciones, los ensayos de laboratorio también son útiles para comparar resultados entre unos sistemas y otros. En general, los ensayos de



envejecimiento acelerado se realizan con tres objetivos fundamentales: someter a revisión y ensayar nuevos recubrimientos en desarrollo; calificar nuevos recubrimientos para uso en campo; y estudiar el comportamiento de los recubrimientos expuestos a diferentes factores ambientales [3]. Sin embargo, para llevarlos a cabo hay que tener en cuenta las siguientes recomendaciones ([3]; [4]; [5]; [6]):

- Los ensayos deben ser realistas y deben reproducir los factores ambientales más importantes que afecten a las propiedades del recubrimiento cuando está sometido a condiciones de servicio.
- Se debe tener un protocolo establecido para los ensayos, donde se encuentre especificado el ambiente bajo el cual se expondrán las muestras.
- Los cambios deben ser cuantificables, así como el tiempo de fallo.
- El fallo por aceleración del sistema debe ser de tal forma que afecte lo menos posible al mecanismo de fallo.
- Las temperaturas de los ensayos deben mantenerse debajo de la temperatura de transición vítrea del recubrimiento orgánico.
- Factores combinados no son necesariamente acumulativos. Estos pueden interactuar de distintas maneras: de forma sinérgica, produciendo ambientes mucho más agresivos o generando productos de corrosión más protectores, o inhibiendo el efecto de alguno de ellos.
- La extrapolación del mecanismo de envejecimiento de un sistema a otro puede dar a lugar a resultados erróneos; por lo tanto, no se aconseja realizarlos indiscriminadamente.
- Aunque el ensayo reproduzca fielmente algunas de las condiciones reales de uso, en muchos casos es arriesgado extrapolar dichas condiciones,



principalmente porque la agresividad del ambiente para producir un aceleramiento puede afectar los mecanismos de fallo o de deterioro. Para esto se debe realizar un análisis previo de los procesos de deterioro tanto en condiciones reales como simuladas.

Existen diversos ensayos de envejecimiento acelerado que buscan simular condiciones cercanas a las obtenidas en condiciones reales para los sistemas mencionados. Entre ellos destacan los ensayos en cámara de niebla salina, que son los más frecuentes. A continuación, se describen los ensayos de envejecimiento acelerado más utilizados:

Cámara climática

Estandarizado bajo la norma ASTM D2247 [7].

Este ensayo se realiza en cámaras cerradas que contienen aire saturado con vapor de agua (100% HR) a 38 °C aproximadamente [8]. Los fallos observados en este ensayo se suelen asignar a defectos del recubrimiento, contaminación del sustrato o preparación inadecuada de su superficie. Este ensayo es ampliamente utilizado como criterio de aceptación o rechazo en controles de calidad. A pesar de que esta prueba tiene un uso bastante extendido, ella sola no proporciona información relevante.

Niebla salina

La niebla salina es el más común de todos los ensayos en cámara, y en pinturas sobre sustratos ferrosos es casi de obligatoria ejecución. El equipo para el ensayo está compuesto por una cámara, en la cual se utiliza un atomizador para crear niebla salina que cae verticalmente sobre las probetas, a 35 °C y una concentración de 5% de NaCl en peso [8]. Tradicionalmente este ensayo se ha utilizado sólo para fines comparativos o de seguimiento en la evolución de un recubrimiento, dado que sus efectos adversos son tan extremos que, en ocasiones, desvían los mecanismos de corrosión en los sustratos y complica la correlación de tiempos



entre el ensayo acelerado y exposiciones de muestras a campo abierto [5]. Sin embargo, se ha demostrado que existe buena correlación entre los ensayos en cámara salina y las medidas de impedancia y potencial de corrosión [9], lo que permite identificar los problemas y fallos de diseño en el recubrimiento. En cuanto al ángulo de inclinación de las probetas, ASTM en sus normas recomienda 45° respecto a la horizontal. Algunos estudios también han demostrado que cualquier ángulo entre 30° y 80° muestra un máximo de corrosión por pérdida de peso [10].

Corrosión cíclica

Las cámaras de ensayos de corrosión cíclica proporcionan una mejor simulación en laboratorio de la corrosión atmosférica real que las cámaras de niebla salina convencionales. Los resultados de pruebas de corrosión cíclica obtenidos en cámaras cíclicas son similares a los resultados obtenidos en ambientes al aire libre en cuanto a la estructura resultante, la morfología y las tasas de corrosión relativos. [11]

Las pruebas de corrosión cíclica son un medio de recrear y acelerar una variedad de climas corrosivos (niebla salina, condensación de humedad, secado por aire y temperatura y humedad controladas) dentro de un mismo equipo. Es una prueba muy útil para predecir la esperanza de vida de materiales y componentes y valorar de forma comparativa diferentes recubrimientos de protección anticorrosiva.

Los ensayos de corrosión cíclica tienen un gran número de variables, por lo que se pueden efectuar varios ensayos distintos con la misma cámara. Debido a esto, existen varias normas que pueden ser aplicadas a estos ensayos.

Prohesion

Este es un ensayo acelerado cíclico en medio diluido, también conocido como prohesion, por su abreviación en inglés pro-tecton y ad-hesion. El ensayo se realiza en cámaras climáticas.



En esta prueba se utilizan ciclos de una hora de secado y una hora de niebla. La solución electrolítica consiste en 0,05% de cloruro de sodio y 0,35% de sulfato de amonio en masa. La parte de niebla de esta prueba se lleva a cabo a temperatura ambiente, sin embargo, la parte de secado se realiza a una temperatura elevada. Además, para esta prueba el aire de pulverización no está saturado con agua. Teniendo que estar la humedad relativa por debajo del 75%.

La temperatura en la zona de exposición durante la fase de secado debe alcanzar y permanecer constante a 35 ° C.

Su uso se ha extendido porque suministra una mejor predicción del desempeño de recubrimientos y una mejor reproducibilidad respecto a la cámara salina.

En general, se ha encontrado que mil horas de exposición son suficientes para efectuar una buena predicción del rendimiento de sistemas de protección [12], aunque otras fuentes recomiendan hasta dos mil horas cuando se realizan estudios cuantitativos; por ejemplo, mediciones a partir de técnicas electroquímicas como EIS ([13]; [14])

Cámara UV

La cámara de envejecimiento acelerado en cámara UV reproduce el daño causado por la luz solar, la lluvia y el rocío. La cámara de envejecimiento UV puede reproducir el daño que ocurriría a la intemperie en el transcurso de meses o años en unos pocos días o semanas.

Para simular el envejecimiento en exteriores, la cámara UV expone los materiales a ciclos alternados de luz ultravioleta y humedad, todo ello a temperaturas elevadas y controladas. Los efectos de la luz solar son simulados mediante el uso de lámparas fluorescentes UV especiales. La lluvia y el rocío se simulan mediante la pulverización de agua y/o la condensación de humedad [15].



Inmersión alterna

Una prueba de inmersión alterna es un método para evaluar la resistencia a la corrosión de metales en una solución salina. La prueba es particularmente adecuada para el control de calidad durante la fabricación de materiales [16].

La prueba de inmersión alterna es un procedimiento de prueba cíclico donde una muestra se sumerge durante un período de tiempo en un medio líquido determinado a una temperatura controlada; pasado el tiempo de inmersión, la muestra se saca del líquido y se deja secar al aire durante otro período de tiempo. Este ciclo se repite varias veces en función de las condiciones en tiempo real y del nivel de degradación que se desee en las muestras.

La prueba de inmersión alterna es la prueba más frecuentemente realizada para evaluar las tasas de corrosión de metales en soluciones acuosas. La prueba de inmersión alterna se aplica a metales y todo tipo de recubrimientos metálicos y orgánicos.

2.2 Introducción a la electroquímica

Actualmente es muy complicado evaluar la corrosión en un material de forma cuantitativa, debido a que la mayoría de los ensayos y análisis permiten únicamente una evaluación cualitativa de esta. La mayor parte de la corrosión en metales ocurre a través de reacciones electroquímicas en la interfaz entre el metal y una solución electrolítica. Por ejemplo, una fina capa de humedad sobre una superficie de metal forma el electrolito para la corrosión atmosférica.



La electroquímica es la rama de la química que estudia la transformación entre la energía eléctrica y la energía química. Es decir, las reacciones químicas que se dan en la interfaz entre un conductor eléctrico y un conductor iónico.

La corrosión electroquímica de metales viene definida por la reacción de oxidación-reducción (redox). Esta reacción puede dividirse en dos partes o semirreacciones: una en la que la especie reactiva se oxida, y otra en la que la especie reactiva se reduce. Las reacciones de oxidación y reducción ocurren al mismo tiempo y a la misma velocidad.

Un sistema homogéneo es aquel en el que las especies reactivas se encuentran en la misma fase, por ejemplo, en solución acuosa. Por otra parte, los sistemas heterogéneos son aquellos en los que existen dos o más fases. En electroquímica habitualmente se manejan sistemas heterogéneos, donde la primera fase suele estar constituida por un electrolito, que puede ser cualquier líquido conductor, como una solución líquida, un líquido iónico o una sal fundida. La segunda fase puede ser otro electrolito, un conductor sólido o una membrana semipermeable. El analito es la especie química que se está estudiando, y puede estar presente tanto en el electrolito como en los conductores o las membranas semipermeables.

La reacción redox, es una reacción de transferencia de electrones de un par redox en una interfase a otro, en otra interfase, mediante el empleo de conductores eléctricos. Estas reacciones poseen las siguientes características [17]:

- Son reacciones en sistemas heterogéneos: ocurren en una interfase conductor sólido/disolución.
- Están fuera del equilibrio: las concentraciones de las especies que participan cambian con el tiempo en las cercanías de la interfase.
- Son unidireccionales: el intercambio de electrones se produce de una especie hacia la otra. Fluye del ánodo donde una especie cede electrones (se oxida) al cátodo donde otra especie los recibe (se reduce).



La electroquímica analítica puede definirse como el estudio de los procesos de reacción que ocurren en la interfase conductor/disolución, con el objetivo de resolver un problema de tipo químico.

Los procesos de reacción son el conjunto de eventos que ocurren antes, durante y después de la imposición de una perturbación eléctrica. De los procesos de reacción, el principal es la reacción redox y la magnitud de su respuesta dependerá de los demás eventos que la acompañen. Éstos transcurren durante la imposición de la perturbación y dependen del tiempo y la forma en que ésta se mantiene. Al cesar la perturbación se alcanza un nuevo estado de equilibrio. Dependiendo del tipo de perturbación que se imponga, la respuesta se manifestará de una u otra forma y de ella dependerá el tipo de información que se obtendrá del análisis. Si se impone una diferencia de potencial se obtendrá una corriente de electrólisis; en cambio, si se impone una corriente la respuesta será un cambio de potencial en la interfase conductor/disolución.

Basándose en estos conceptos, la electroquímica permite realizar análisis cuantitativos de la corrosión. Existen diversas técnicas electroquímicas que aportan distinta información sobre la corrosión, y la utilización de una u otra técnica dependerá de la información que se desee obtener.

2.3 Espectroscopía de impedancia electroquímica

La técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés Electrochemical Impedance Spectroscopy), es una técnica electroquímica muy útil para la caracterización de recubrimientos orgánicos. En este apartado se describe la técnica y su uso aplicado junto a ensayos de degradación acelerados.



2.3.1 Fundamentos de la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica

La técnica de EIS se basa en la aplicación de una señal de corriente alterna (CA) a un electrodo y la lectura de la respuesta correspondiente. Esta técnica puede ser aplicada tanto a muestras sólidas como a muestras líquidas. Aunque es una técnica especialmente útil para la caracterización de recubrimientos, también aporta información valiosa sobre metales sin recubrimiento. En electroquímica puede utilizarse para realizar medidas tanto en la interfaz electrodo/disolución como en el seno de la disolución.

La impedancia es un valor complejo utilizado en circuitos de corriente alterna (CA) que describe la resistencia eléctrica. Puede representarse en formato de parte real y parte imaginaria o en formato de módulo y fase.

En las medidas de espectroscopía de impedancias se aplican sucesivamente tensiones senoidales de diferentes frecuencias y para cada una de ellas se calcula el valor de la impedancia (ver Figura 1). Para ello, se mide la corriente resultante de la aplicación de la tensión senoidal a la muestra. El cociente entre las amplitudes de la tensión aplicada y la corriente medida dará el módulo de la impedancia, mientras que para calcular la fase hay que multiplicar por 2π y por la frecuencia el retraso temporal entre los cruces por cero de las dos señales [18]. Lo más habitual es que se aplique una pequeña señal de potencial (E) a un electrodo y se mida su respuesta en corriente (I). Sin embargo, en ciertas circunstancias, es posible aplicar una señal pequeña de corriente y medir la respuesta en potencial del sistema.

El equipo electrónico usado procesa las mediciones de potencial/tiempo y corriente/tiempo, dando como resultado una serie de valores de impedancia correspondientes a cada frecuencia estudiada. Esta relación de valores de impedancia y frecuencia se denomina “espectro de impedancias”.

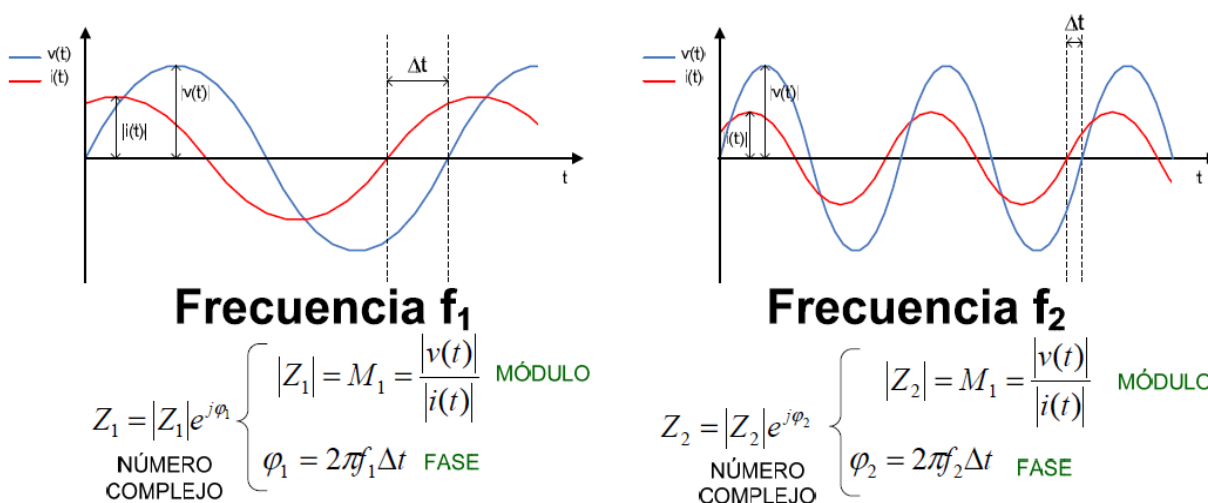


Figura 1. Señal aplicada y registrada durante un ensayo de EIS. Imagen extraída de [18].

Como se ha dicho antes, estos datos pueden venir presentados en formato de parte real y parte imaginaria o en formato de módulo y fase. Estas dos formas de describir los datos de impedancia son la base de las dos maneras más comunes de presentar los datos, los gráficos de Nyquist y de Bode.

Gráfico de Nyquist.

Este tipo de gráfico, también conocido como gráfico en el plano complejo, consiste en representar en el eje de ordenadas la parte imaginaria de la impedancia ($-Z''$) contra la parte real de la impedancia en el eje de abscisas (Z') [19].

La parte imaginaria del espectro de impedancias suele estar formada de valores negativos, razón por la que en el diagrama se representa $-Z''$. Muchas veces se pueden ver datos en los que la parte imaginaria aparece como Z'' (como en la Figura 2), aunque sigue representando los valores de $-Z''$.

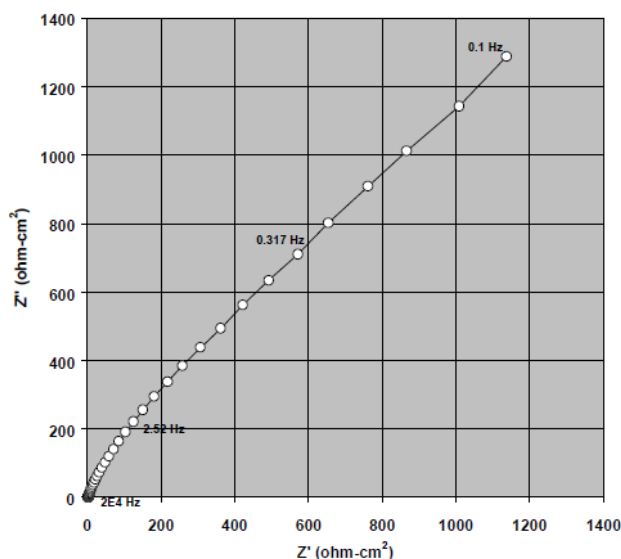


Figura 2. Diagrama de Nyquist de la impedancia obtenida para un electrodo de acero inoxidable (316) inmerso en un electrolito de $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4$ a 65°C . Imagen extraída de [19].

El inconveniente que tienen este tipo de gráficos es que en ellos no quedan reflejadas las frecuencias correspondientes a cada valor de impedancia.

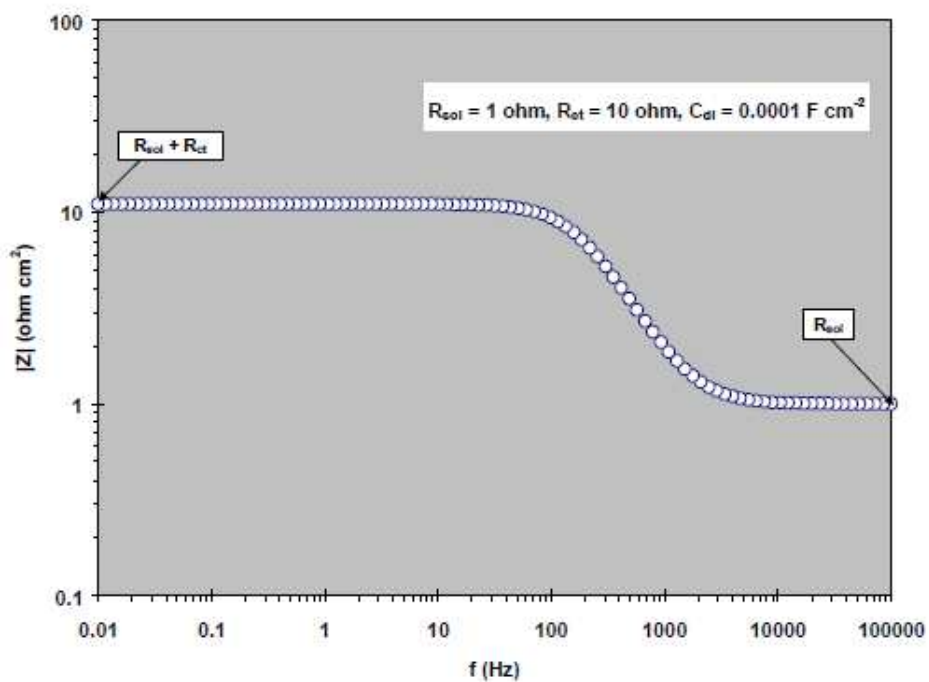
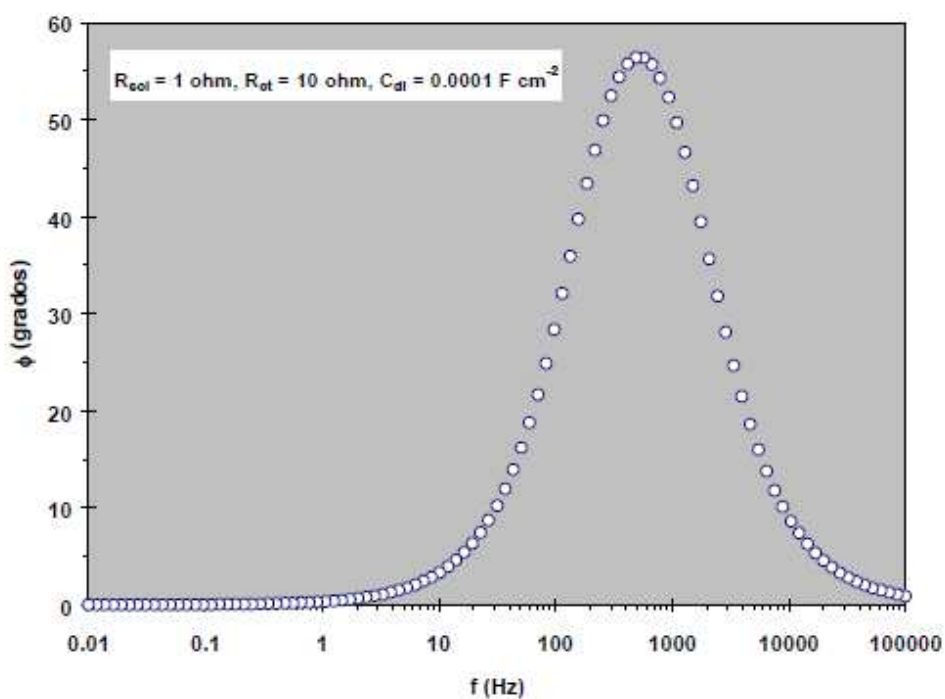
Gráficos de Bode.

Los gráficos de Bode son representaciones de diferentes parámetros de la impedancia frente a la frecuencia y existen diferentes variantes [19]. Los gráficos de Bode más comunes son:

- Logaritmo base 10 del módulo de la impedancia ($|Z|$) frente a logaritmo base 10 de la frecuencia (f).
- Ángulo de fase (ϕ) frente a logaritmo base 10 de la frecuencia (f).

A diferencia de los gráficos de Nyquist, las representaciones de Bode contienen toda la información de un ensayo de EIS, ya que las frecuencias se identifican claramente.

En la Figura 3 y la Figura 4 se puede ver un ejemplo de cada tipo de diagrama de Bode.

Figura 3. Gráfico de Bode de $|Z|$ vs f . Imagen extraída de [19].Figura 4. Gráfico de Bode de ángulo de fase (ϕ) vs f . Imagen extraída de [19].



El análisis de la información obtenida de la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica depende, como en la mayoría de las técnicas electroquímicas, del tipo de información requerida. Dos tipos de análisis pueden considerarse:

- Análisis gráfico.
- Ajuste de los datos obtenidos a la respuesta de circuitos eléctricos equivalentes.

Análisis gráfico

Existen casos en los cuales, la mayoría de la información requerida puede ser obtenida mediante la inspección de los gráficos correspondientes conjuntamente con cálculos simples.

Una forma de hacer un análisis rápido y sencillo de forma gráfica es comparar los módulos de impedancia a baja frecuencia de distintos ensayos. Esta información se puede obtener tanto del diagrama de Nyquist como del diagrama de Bode $|Z|$ vs. f . **Un módulo de impedancia a baja frecuencia menor, supone peores propiedades de barrera en un recubrimiento [20].**

Según Lee y Mansfield [21], la calidad de un recubrimiento orgánico se puede clasificar en tres etapas, “buena”, “intermedia” y “pobre”. Para recubrimientos con un espesor del rango de 50 μm a 250 μm .

Los recubrimientos “buenos”, presentan valores del módulo de impedancia a baja frecuencia mayores a $10^9 \Omega$.

Para los recubrimientos “intermedios” los valores del módulo de impedancia a baja frecuencia se sitúan en el rango de 10^8 - $10^6 \Omega$.

Para los recubrimientos “pobres” el módulo de impedancia a baja frecuencia se sitúa por debajo de $10^6 \Omega$.



Ajuste a circuitos equivalentes

Otra forma de realizar el análisis de los resultados es mediante el ajuste de los datos obtenidos a un circuito eléctrico equivalente.

Un circuito equivalente es una combinación de elementos pasivos (resistencias, condensadores, inductores y otras formas de impedancias distribuidas) que dan la misma respuesta, a todas las frecuencias, que la celda electroquímica. Cuando el análisis de los datos de EIS es realizado mediante un ajuste de los datos experimentales a un circuito equivalente, se obtienen valores de diferentes parámetros eléctricos correspondientes a los elementos del circuito. Estos valores son utilizados para obtener información sobre el metal y/o el recubrimiento ensayado, como puede ser la velocidad de corrosión del metal desnudo, tasas de absorción de agua del recubrimiento, resistencia eléctrica del recubrimiento, delaminación del recubrimiento...

El número de circuitos equivalentes que pueden cumplir el comportamiento de una celda de corrosión es prácticamente infinito. No obstante, existe una condición esencial para la selección de un circuito equivalente: tanto los componentes del circuito, como el circuito eléctrico en sí mismo, deben tener explicación física. Esto es de particular importancia ya que usualmente pueden existir varios circuitos equivalentes que describan con la misma exactitud los datos experimentales [19].

A continuación, se muestran algunos de los circuitos equivalentes más habituales utilizados para la interpretación de datos en espectroscopía de impedancias:

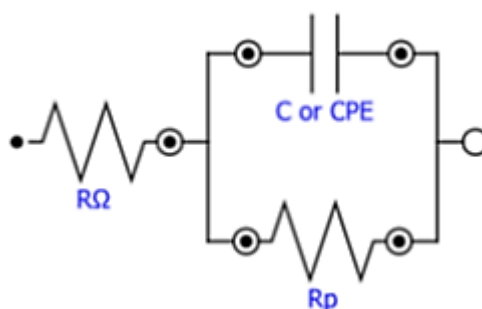


Figura 5. Circuito de Randles. Este circuito se corresponde con una reacción electroquímica simple, como puede ser la corrosión de un metal desnudo en un electrolito.

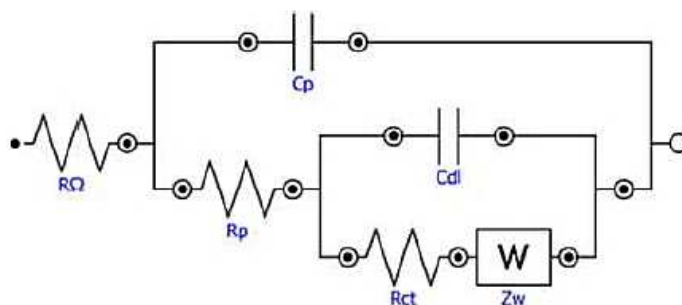


Figura 6. Circuito equivalente correspondiente a un sustrato de metal con recubrimiento orgánico.

2.3.2 Uso de espectroscopía de impedancia electroquímica junto a ensayos de envejecimiento acelerado

Actualmente existe abundante bibliografía que reporta estudios de recubrimientos orgánicos usando el dúo EIS-ensayos de envejecimiento acelerado. Los más simples son realizados en cámara de niebla salina y con lecturas de impedancia sólo al principio y al final de la exposición ([22]; [23]; [24]), o incluso sin exposición alguna y sólo con la



lectura de impedancia a recubrimientos nuevos ([25]; [26]; [27]). Aunque estas metodologías permiten evaluar la capacidad anticorrosiva de los recubrimientos, únicamente sirven como método para comparar sistemas de recubrimientos entre sí, es decir, no tienen en cuenta las formas ni velocidades de deterioro.

Por otro lado, otros estudios realizan mediciones periódicas de los sistemas, y no sólo los someten a niebla salina, sino también al ensayo prohesion, en cámara UV o combinaciones de estos ([3]; [5]; [6]; [9]; [28]; [29]), tal y como se ha descrito anteriormente. Generalmente estos estudios llegan a resultados satisfactorios y con una buena concordancia entre los datos obtenidos mediante EIS y otras mediciones como el grado de ampollamiento o el área delaminada del recubrimiento.

De esta forma, se espera tener la capacidad para elaborar modelos que puedan aplicarse en un rango más amplio de condiciones, permitiendo extrapolar tiempos mayores y que proporcionen datos relevantes sobre el desempeño de recubrimientos a largo plazo. Los trabajos anteriormente citados, son sólo una pequeña parte de todos los estudios que demuestran que la evaluación del desempeño de recubrimientos envejecidos de forma acelerada usando EIS, proporciona una información útil y fiable que permite evaluar dichos recubrimientos de forma cuantitativa.

2.4 Técnica electroquímica cíclica acelerada

La técnica electroquímica cíclica acelerada (ACET, por sus siglas en inglés Accelerated Cyclic Electrochemical Technique) es un método que se basa en el procedimiento denominado AC/DC/AC.

La técnica AC/DC/AC utiliza mediciones de EIS para caracterizar el estado de un sistema de recubrimiento antes y después de una delaminación electroquímica. Para



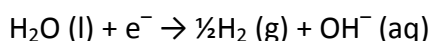
esto se expone a un electrolito un área determinada del sistema de recubrimiento a estudiar y se le somete a medidas de EIS y polarizaciones catódicas alternativamente.

La técnica electroquímica cíclica acelerada (ACET) se trata de una técnica estandarizada bajo la norma UNE-EN ISO 17643 [30] y que permite obtener información objetiva y cuantitativa sobre las propiedades anticorrosivas de un sistema orgánico en tiempos reducidos.

La técnica ACET combina las técnicas electroquímicas convencionales de EIS y polarizaciones catódicas aplicadas sobre el sistema de pintura en contacto con electrolito tal y como se ha explicado previamente en la técnica AC/DC/AC, pero incorporando alguna mejora.

La técnica ACET se compone de una medida inicial de EIS, para determinar el estado inicial del recubrimiento a estudiar, y seguidamente se somete a varios ciclos con la siguiente estructura (ver Figura 8):

1. Polarización catódica: Se aplica un potencial constante de polarización catódica durante un tiempo determinado. Durante la polarización, si el potencial aplicado es suficientemente negativo puede producirse la electrolisis del agua [30]:



La aplicación del potencial catódico genera una tensión en el recubrimiento. Si se produce la electrolisis en la interfaz entre el recubrimiento y el sustrato metálico, los iones hidróxido (OH^-) y/o el hidrógeno (H_2) pueden causar la delaminación del recubrimiento (ver Figura 7).

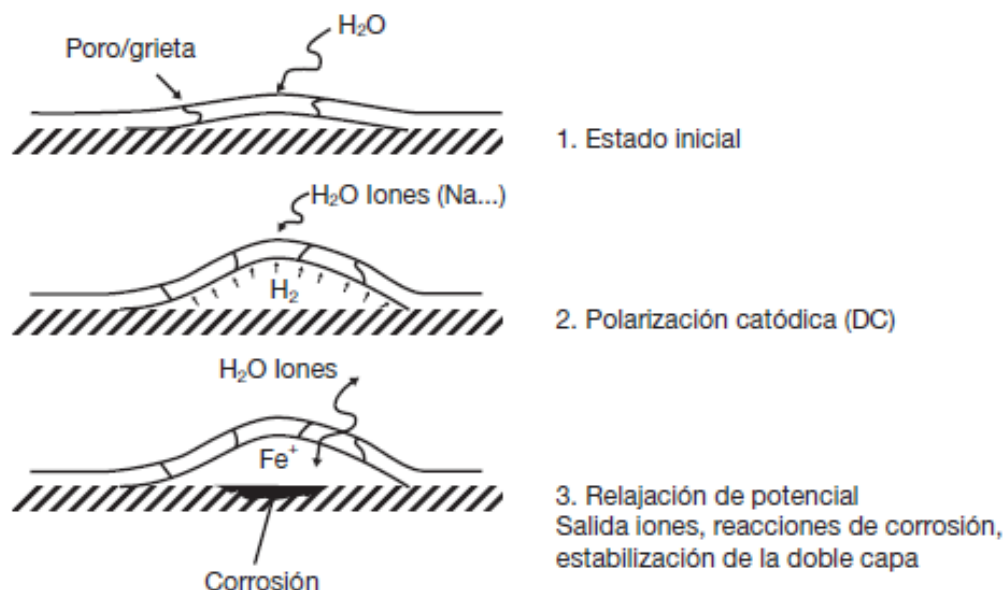


Figura 7. Esquema de los procesos físicos que causan la degradación del recubrimiento durante el ensayo.

2. Relajación del potencial: Se deja reposar el sistema el tiempo suficiente hasta alcanzar un nuevo potencial de circuito abierto (OCP) estable. El objetivo del proceso de relajación es permitir formar un equilibrio nuevo y estable antes de realizar la siguiente medición EIS.

El estudio de la relajación del potencial a lo largo del tiempo puede aportar información útil sobre la calidad del sistema de recubrimiento. Por ejemplo, se puede conocer si la reacción catódica que genera hidrógeno (H_2) ha tenido lugar durante la polarización. Este hecho puede señalar una pobre calidad del recubrimiento.

3. Medida EIS: Una nueva medida EIS es llevada a cabo una vez el sistema haya alcanzado el equilibrio tras la fase de polarización para determinar en qué estado se encuentra ahora el recubrimiento.



El ciclo formado por los pasos 1 (polarizaron catódica), 2 (relajación de potencial) y 3 (medida EIS) se puede repetir bien hasta la degradación del recubrimiento, o bien aplicando un número determinado de ciclos. El número de ciclos habitualmente utilizado es de 6, de forma que utilizando esta técnica es posible determinar la calidad de un recubrimiento en un período de 24 horas.

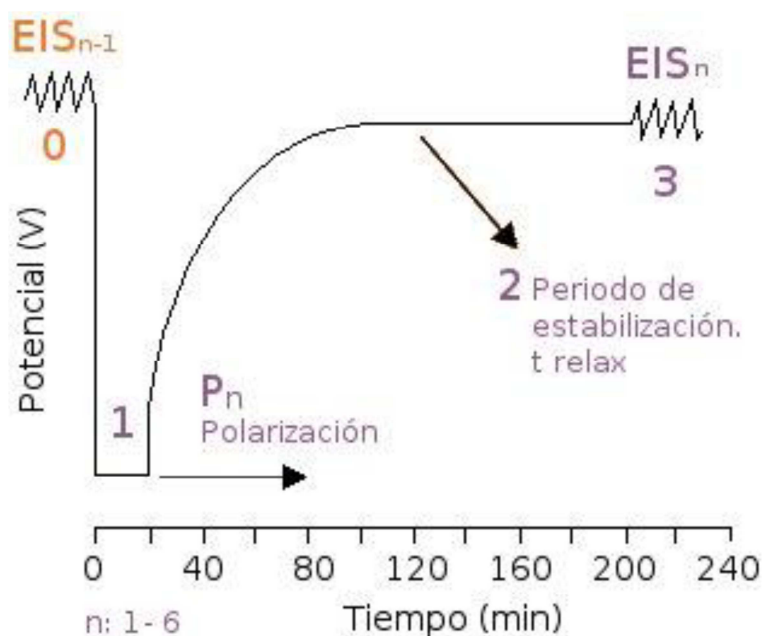


Figura 8. Esquema de las etapas de la técnica ACET en la que se realizan n ciclos (6) compuestos por las etapas 1 a 3, precedidos por una medida inicial de EIS. Imagen extraída de [31].



2.5 Resumen

El estudio de métodos eficaces para evitar o atenuar la corrosión tiene una gran importancia. Los ensayos de envejecimiento acelerado son muy útiles para este fin, permitiendo el deterioro del elemento a estudiar en un período mucho menor del que sería necesario estando dicho elemento expuesto a condiciones reales.

Los ensayos de envejecimiento acelerado deben ser llevados a cabo poniendo especial atención a las condiciones del ensayo, ya que deben ser ensayos totalmente controlados, reproducibles y tener la suficiente similitud con las condiciones reales en las que va a trabajar el elemento a estudiar para no modificar los mecanismos de corrosión.

Los resultados obtenidos de los ensayos de envejecimiento acelerado deben tratarse con cuidado, ya que, aunque el ensayo reproduzca fielmente las condiciones en las que va a trabajar el elemento ensayado, la presencia de un ambiente más agresivo puede cambiar los mecanismos de fallo.

La técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) es una herramienta muy útil para la caracterización de recubrimientos. Permite obtener mucha información sobre el estado de un recubrimiento sin dañar el mismo, lo que permite realizar todas las medidas que se deseen y realizar el seguimiento de su estado.

Generalmente, sometiendo a los elementos estudiados a ensayos de niebla salina, prohesion y en cámara UV, o combinaciones de estos y complementándolo con mediciones de EIS periódicas de los mismos, se obtienen buenos resultados con una buena concordancia entre los datos obtenidos mediante EIS y otras mediciones.

La técnica ACET es una técnica muy interesante a la hora de estudiar recubrimientos orgánicos, ya que nos permite obtener información valiosa acerca de la calidad del recubrimiento en un período de tiempo muy reducido. A pesar de esto, es



recomendable utilizar esta técnica con precaución y en conjunto con otras técnicas de caracterización, ya que, al tratarse de una técnica reciente, todavía no existen datos concretos acerca de la precisión de ésta.

Es de gran importancia el estudio de los nuevos recubrimientos desarrollados mediante los métodos anteriormente mencionados para la caracterización de los mismos. Esto permitirá conocer el comportamiento que tendrán en funcionamiento, así como realizar una estimación del tiempo hasta el fallo de estos recubrimientos en determinadas condiciones de trabajo, lo que facilitará una mejor planificación de los mantenimientos, reduciendo el coste de los mismos.





3 DESCRIPCIÓN DE LOS ENSAYOS, MATERIALES Y EQUIPO UTILIZADOS

Durante los trabajos realizados, se han llevado a cabo diversos ensayos de envejecimiento de los recubrimientos estudiados, tanto acelerados como en condiciones reales, con el fin de estudiar el comportamiento de los recubrimientos en distintas condiciones. También se ha realizado la caracterización del estado de los recubrimientos durante toda la duración de los ensayos mediante la técnica de EIS. A continuación, se definen todos los ensayos de envejecimiento llevados a cabo, así como la técnica de EIS. También se describen los materiales y equipo empleados en la realización de los mismos.

3.1 Materiales

Los materiales utilizados en este trabajo se reducen al sustrato sobre el que se han aplicado los recubrimientos estudiados y los propios recubrimientos.

3.1.1 Sustrato metálico

El sustrato metálico utilizado ha consistido en unos paneles normalizados estándar, de acero al carbono (ver Figura 9). Las medidas de las probetas son 152x76mm con un espesor de 0,8mm.

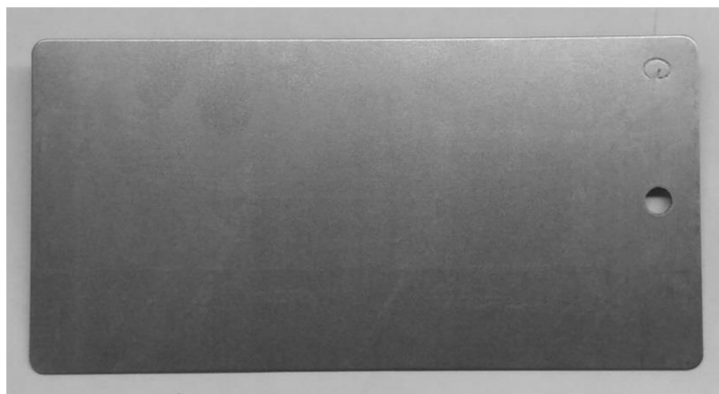


Figura 9. Sustrato de acero al carbono.

3.1.2 Recubrimientos

Todos los recubrimientos utilizados en este trabajo han sido recubrimientos orgánicos con la misma base, consistente en una resina y un endurecedor. La resina utilizada ha sido una resina híbrida epoxi-silicona, que se ha mezclado en la proporción adecuada con el endurecedor.

Cada muestra de recubrimiento ha estado compuesta por la base anteriormente descrita y la adición de una determinada carga de un nanoaditivo. El nanoaditivo ha sido en todos los casos el mismo, y podía estar funcionalizado o no, y, en caso de estarlo, la forma de funcionalizarlo ha sido distinta para cada muestra de recubrimiento.

La composición exacta de los recubrimientos es confidencial, por lo que la denominación de los distintos recubrimientos a partir de ahora será la siguiente:

- REF: compuesto por la resina base sin ningún aditivo.
- NA: compuesto por la resina base y una carga de nanoaditivo sin funcionalizar.
- XNA: compuesto por la resina base y una carga de nanoaditivo funcionalizado.
- YNA: compuesto por la resina base y una carga de nanoaditivo funcionalizado.
- ZNA: compuesto por la resina base y una carga de nanoaditivo funcionalizado.



3.2 Ensayos de envejecimiento y caracterización realizados

Para poder estudiar el comportamiento de las muestras de recubrimiento en diferentes condiciones, éstas han sido sometidas a distintos ensayos de envejecimiento. A todos los ensayos de envejecimiento se les ha realizado un seguimiento periódico mediante fotografías y medidas de EIS.

A continuación, se muestra cómo se han hecho los ensayos de envejecimiento y medidas EIS, así como una descripción de los equipos y los parámetros utilizados tanto en los ensayos como en las técnicas electroquímicas.

3.2.1 Espectroscopía de impedancia electroquímica

La técnica electroquímica de EIS ha sido utilizada para realizar el seguimiento de todos los ensayos.

Todas las medidas de EIS realizadas durante los ensayos han sido llevadas a cabo en el laboratorio del CTC teniendo en cuenta las recomendaciones de las normas ASTM G3 [32] y ASTM G106 [33].

Para la realización de los análisis se ha utilizado el modo de conexión de tres electrodos. En este modo, el contraelectrodo (CE) y el electrodo de referencia (RE) se conectaron a un contraelectrodo de hilo de platino y a un electrodo de referencia de AgClAg (3M), respectivamente. El electrodo de trabajo (WE) y el electrodo de detección (S) se conectaron directamente al sustrato metálico de la probeta a analizar. El electrodo de tierra se dejó desconectado, ya que este sólo es necesario en el caso de que se utilice una jaula de Faraday. La celda se rellenó con un electrolito consistente en



una disolución de NaCl al 5% en agua destilada. En la Figura 10 se muestra la celda electroquímica conectada.

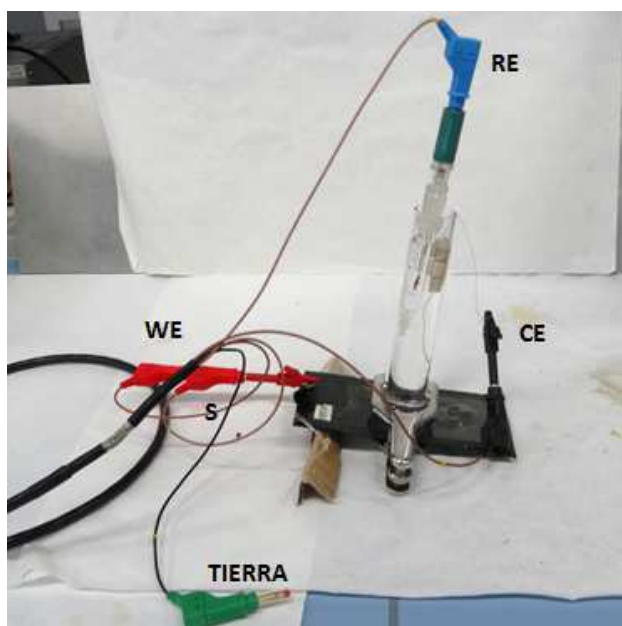


Figura 10. Celda electroquímica utilizada.

Las medidas de impedancia se realizaron en el potencial de circuito abierto (Open Circuit Potential, OCP). Los análisis se llevaron a cabo en el rango de frecuencias entre los 100.000 Hz y los 0,1 Hz, para los ensayos hechos en la primera fase; y 0,02 Hz para los de la segunda. Se ha aplicado una señal senoidal con una amplitud de 20 mV_{RMS}.

Para llevar a cabo las medidas EIS realizadas, se ha utilizado un Potenciostato/Galvanostato de la marca AUTOLAB, modelo PGSTAT204N, con un módulo de análisis de frecuencia modelo FRA32M para realizar las medidas de impedancia (ver Figura 11).

Las principales características del equipo son las siguientes:



- Rangos de Corriente: 10 nA a 0.4 A.
- Salida de Voltaje: $\pm 20V$.
- Máxima velocidad de barrido: 50 V/s.
- Resolución de corriente: 30 fA. 0.0003% del rango de corriente seleccionado.
- Resolución de potencial medido: $0.3\mu V$.
- Rango de frecuencia: 10 μHz a 1 MHz.
- Resolución de frecuencia: 0.003%.



Figura 11. Potenciostato/Galvanostato PGSTAT204N con módulo FRA32M para medidas de impedancia.



En todas las medidas hechas se ha utilizado un contraelectrodo de hilo de platino de 0,3 mm de espesor y 20 cm de longitud, un electrodo de referencia de doble unión líquida AgClAg (3M) y una celda electroquímica de cristal con 9,08 cm² de área de medida.

3.2.2 Inmersión alterna + cámara UV

Este ensayo de envejecimientos ha consistido en combinar los ensayos de inmersión alterna y en cámara UV (descritos con anterioridad en el apartado 2.1). Tanto el ensayo de inmersión alterna como el ensayo en cámara UV han sido realizados en todo momento con los mismos parámetros.

Inmersión alterna

Para el ensayo de inmersión alterna, se han atado las probetas con un hilo y se han suspendido de una placa con movimiento ascendente y descendente que permitía a estas estar sumergidas en una posición de la placa, y sin contacto con el agua en otra posición (ver Figura 12).

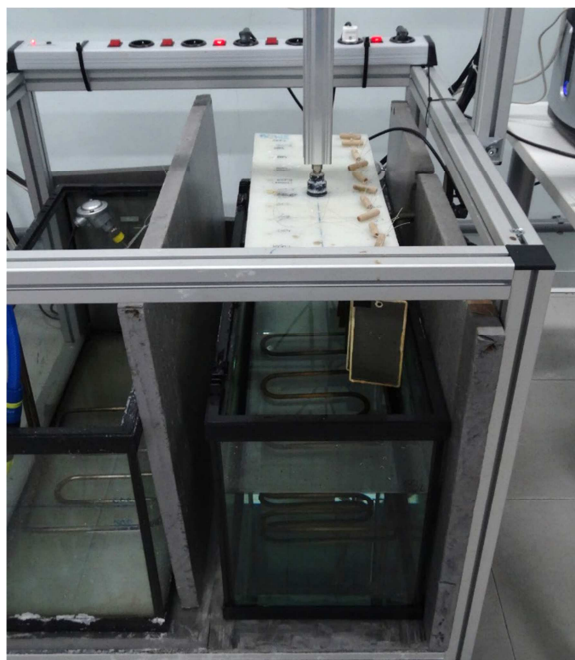


Figura 12. Probetas en inmersión alterna.

Todos los ensayos de inmersión alterna han sido llevados a cabo en el laboratorio del CTC siguiendo la norma ISO11130 [34].

El ensayo se ha realizado con un tiempo de inmersión de 15 minutos y un tiempo de secado de 45 minutos, repitiéndose esta secuencia durante toda la duración de la etapa del ensayo que incluye inmersión alterna. La pecera en la que se sumergen las probetas se ha llenado con una solución de NaCl al 5% en agua destilada. La temperatura del tanque se ha mantenido constante a 35o C y el pH se ha mantenido entre 6,5 y 7.

El equipo utilizado para este ensayo ha sido un equipo diseñado y construido en el CTC para realizar el ensayo de inmersión alterna de acuerdo con la normativa (ver Figura 13).

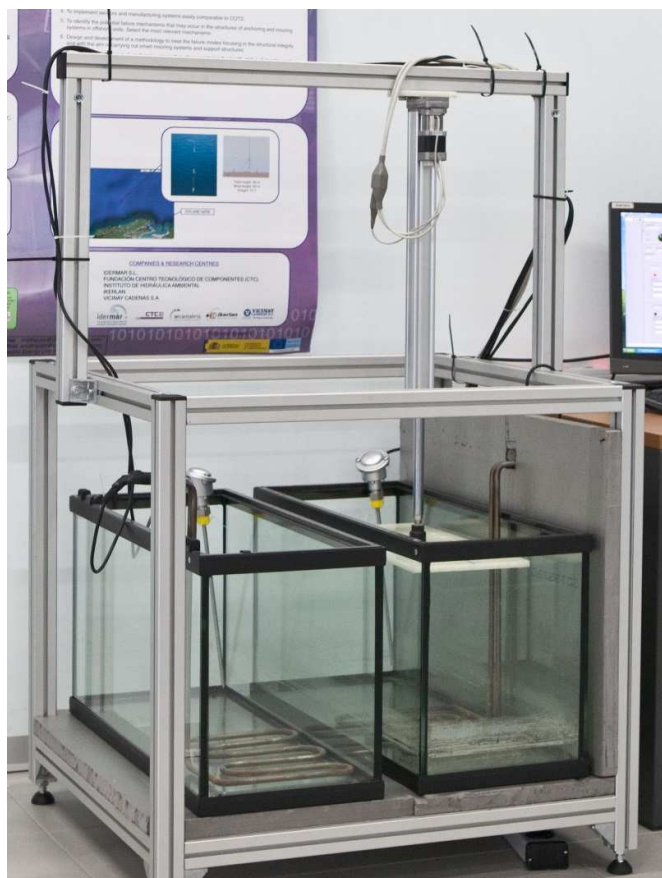


Figura 13. Equipo de inmersión alterna.

Cámara UV

Después de la etapa de inmersión alterna, las probetas se han colocado en los marcos metálicos que posteriormente son colocados en la máquina para el ensayo en cámara UV (ver Figura 14).

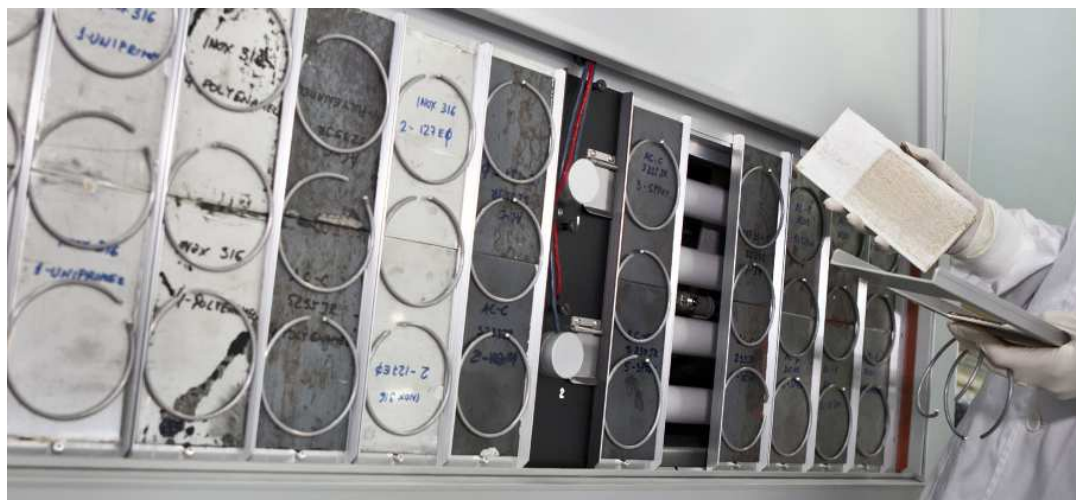


Figura 14. Probetas en ensayo en cámara UV.

El ensayo en la cámara UV ha sido llevado a cabo en el laboratorio del CTC siguiendo la norma ISO11507 [35].

El ensayo se ha realizado siguiendo el método B de la norma, en el cual se contemplan ciclos secos de exposición a luz UV a 50o C, con una irradiancia de 0,81 W/m² y una duración de 5 horas, seguidos de un ciclo a 25o C de esprayado de agua de una hora de duración también con exposición a luz UV con la misma irradiancia.

Para la realización de los ensayos en cámara UV se ha utilizado una cámara de envejecimiento acelerado de la marca Q-LAB, modelo QUV/spray, con luz ultravioleta (UV), condensación, control de irradiación SOLAR EYE y pulverización de agua (ver Figura 15)



Figura 15. Cámara QUV.

3.2.3 Niebla salina

Para el ensayo de niebla salina (descrito con anterioridad en el apartado 2.1) se han colocado las probetas sobre unos soportes de metacrilato y se han introducido en la cámara de niebla salina (ver Figura 16).

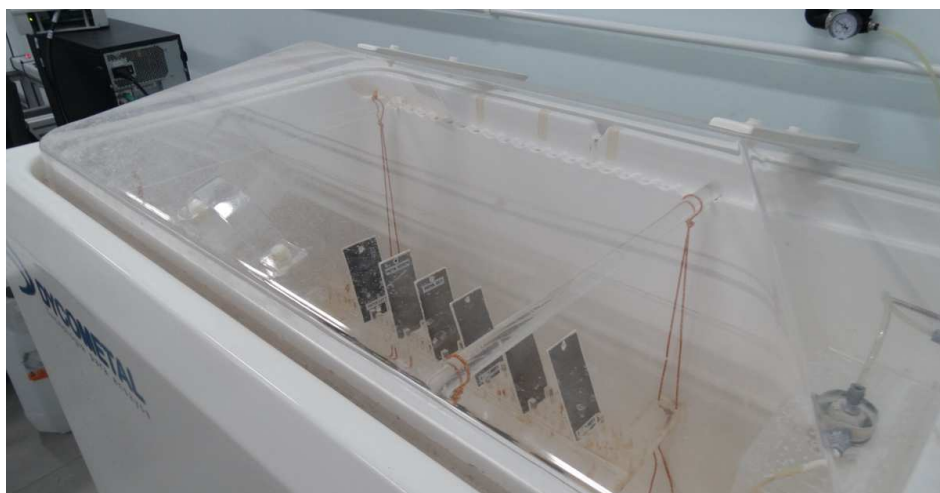


Figura 16. Probetas en cámara de niebla salina.



Todos los ensayos en la cámara de niebla salina han sido llevados a cabo en el laboratorio del CTC siguiendo la norma ISO9227 [36].

La temperatura en el interior de la cámara se ha mantenido a $35^{\circ}\text{C} (\pm 2^{\circ}\text{C})$. El depósito que abastece a la cámara para generar la niebla se ha llenado con una solución de NaCl al 5% en agua destilada. El pH del tanque se ha mantenido constante entre 6,5 y 7,2.

Para los ensayos de niebla salina se ha utilizado una cámara de niebla salina marca Dycometal, modelo SSC 400, con un volumen de 400 litros, un rango de temperaturas desde la ambiente hasta 50°C , un rango de humedad de hasta el 100% y un sistema de pulverización uniforme con bajo consumo de disolución (ver Figura 17).



Figura 17. Cámara de niebla salina.



3.2.4 Ensayo en condiciones reales

El ensayo en condiciones reales ha consistido en exponer una serie de probetas al aire libre, exponiéndolas así a condiciones atmosféricas reales (ver Figura 18).



Figura 18. Probetas ensayadas en condiciones reales.

En la azotea del edificio del CTC se han colocado sobre un palé las probetas a ensayar y se han dejado a la intemperie. La instalación de las probetas se hizo el 24/08/2018 y todavía sigue en marcha. Las probetas han sido colocadas con orientación sur, quedando expuestas de esta forma a las condiciones meteorológicas y a la radiación solar, lo que significa que las probetas han estado expuestas al agua y la humedad con frecuencia y a gradientes térmicos importantes a lo largo del día.



3.2.5 Técnica electroquímica acelerada

La técnica ACET (descrita con anterioridad en el apartado 2.4) se ha utilizado para degradar las probetas utilizando el equipo de electroquímica. Esta técnica permite realizar más de una medida en una misma muestra, ya que únicamente se ve afectada la zona del recubrimiento expuesta al electrolito de la celda electroquímica.

Cada ensayo de ACET ha tenido una duración de unas 20 horas, y con el equipo disponible sólo se ha podido realizar una única medida a la vez.

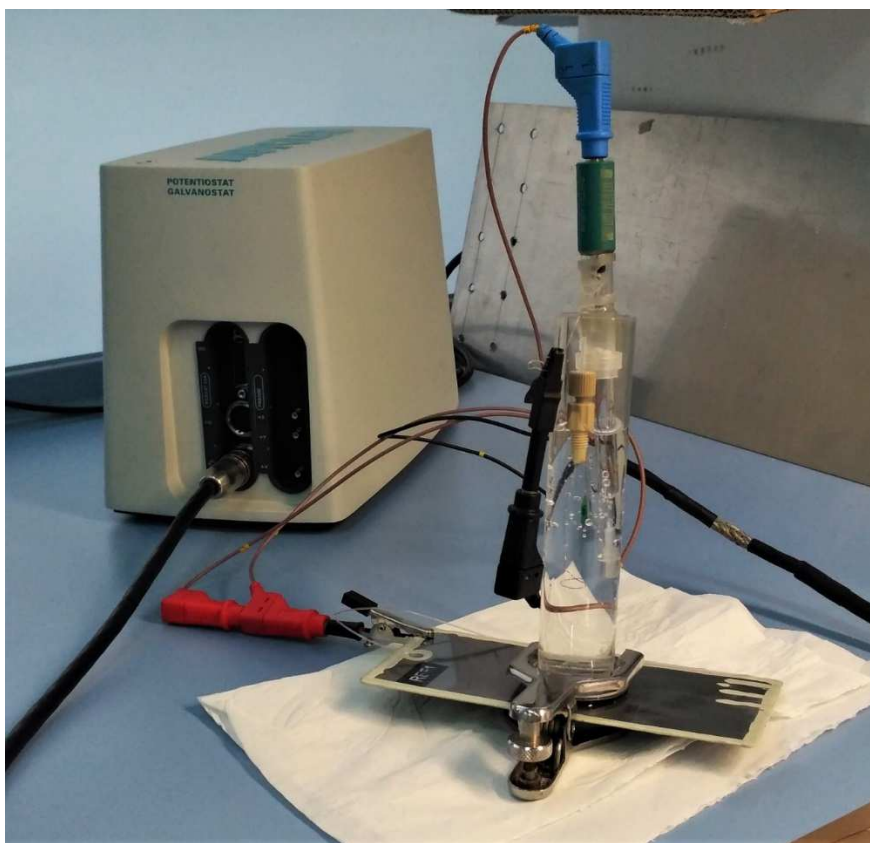


Figura 19. Probeta durante ensayo ACET.

El ensayo ACET se ha realizado siguiendo la norma UNE-EN ISO 17643 [30]. Se ha realizado una primera medida de EIS, a la que le han seguido 6 ciclos compuestos por:



- 20 minutos de polarización aplicando un voltaje de -8V.
- 3 horas de relajación del OCP.
- Una nueva medida EIS.

Los parámetros de las medidas EIS han sido los mismos que en el resto de las medidas EIS ya expuestos (en el apartado 3.2.1).

3.2.6 Técnica electroquímica acelerada + Niebla salina

Algunos recubrimientos no mostraron un suficiente nivel de degradación para compararlos entre sí utilizando únicamente el ensayo ACET. Es por esto por lo que se ha combinado el ensayo en cámara de niebla salina con un posterior ensayo ACET para conseguir un mayor nivel de degradación de estos y poder compararles mejor.

Los parámetros de ambos ensayos son los mismos que los descritos anteriormente.

3.3 Planificación de los ensayos

Los ensayos llevados a cabo en el laboratorio se han compuesto de dos fases separadas de ensayos. Una primera fase de la que se han obtenido unas conclusiones preliminares y en la que se ha realizado un cribado inicial de muestras, y una segunda fase de la que se han estudiado con mayor detenimiento las muestras seleccionadas.

En los siguientes apartados se describe qué ensayos se han realizado en cada fase de ensayos y qué planificación se siguió.



3.3.1 Primera fase

En la primera fase de ensayos, se han llevado a cabo de forma paralela ensayos de **inmersión alterna** combinados con ensayos en **cámara UV** en laboratorio y ensayos en **condiciones reales**. En esta fase han sido estudiadas las 5 muestras distintas de recubrimientos (descritas con anterioridad en el apartado 3.1.2). A continuación, se describen las probetas ensayadas y la planificación seguida.

3.3.1.1 Ensayos de laboratorio, inmersión alterna + cámara UV

Los ensayos, realizados en el laboratorio del CTC, han consistido en alternar las probetas estudiadas entre los ensayos de inmersión alterna y en cámara UV, acompañado de medidas de EIS después de cada ensayo. Se han ensayado un total de 4 probetas por muestra, y se ha realizado el seguimiento con mediciones de EIS de una probeta por muestra.

Cada ciclo del ensayo ha estado formado por 48 o 72 horas con las probetas en inmersión alterna, dependiendo de si el ciclo era par o impar, seguido de una medición de EIS en las probetas número 5 de cada una de las muestras de recubrimiento. Una vez realizadas las medidas de EIS, las probetas se han colocado en la cámara UV durante 18 horas, seguido de una nueva medida de EIS al fin de todo el ciclo. Al terminar cada ciclo se han realizado fotografías de todas las probetas. Se han realizado un total de 5 ciclos.

A continuación, se muestra en la Tabla 1 y la Tabla 2 la estructura de los ciclos de ensayos:



Tabla 1. Ciclos impares del ensayo.

72h inmersión alterna				Medida EIS	18h UV				Medida EIS
REF2	REF3	REF4	REF5	REF5	REF2	REF3	REF4	REF5	REF5
NA2	NA 3	NA 4	NA 5	NA 5	NA 2	NA 3	NA 4	NA 5	NA 5
XNA2	XNA3	XNA4	XNA5	XNA5	XNA2	XNA3	XNA4	XNA5	XNA5
YNA2	YNA3	YNA4	YNA5	YNA5	YNA2	YNA3	YNA4	YNA5	YNA5
ZNA2	ZNA3	ZNA4	ZNA5	ZNA5	ZNA2	ZNA3	ZNA4	ZNA5	ZNA5

Tabla 2. Ciclos pares del ensayo.

48h inmersión alterna				Medida EIS	18h UV				Medida EIS
REF2	REF3	REF4	REF5	REF5	REF2	REF3	REF4	REF5	REF5
NA2	NA 3	NA 4	NA 5	NA 5	NA 2	NA 3	NA 4	NA 5	NA 5
XNA2	XNA3	XNA4	XNA5	XNA5	XNA2	XNA3	XNA4	XNA5	XNA5
YNA2	YNA3	YNA4	YNA5	YNA5	YNA2	YNA3	YNA4	YNA5	YNA5
ZNA2	ZNA3	ZNA4	ZNA5	ZNA5	ZNA2	ZNA3	ZNA4	ZNA5	ZNA5

3.3.1.2 Ensayo en condiciones reales

Las probetas con denominación: REF6, NA6, XNA6, YNA6 y ZNA6; han sido expuestas a condiciones atmosféricas reales en la azotea del edificio del CTC y se han sometido a revisiones periódicas, en las que se han tomado fotos y se han realizado medidas de EIS de todas las probetas.



Tabla 3. Ensayo en condiciones reales.

Exposición atmosférica	Medida EIS
REF6	REF6
NA6	NA6
XNA6	XNA6
YNA6	YNA6
ZNA6	ZNA6

3.3.2 Segunda fase

La segunda fase de ensayos ha sido planificada y ejecutada teniendo en consideración las conclusiones obtenidas en la primera fase. Debido a esto, esta vez se han estudiado solamente 3 muestras de recubrimientos. Estas han sido la referencia (REF), la resina nanoaditivada sin funcionalizar (NA); y sólo una de las tres muestras de resina con nanoaditivo funcionalizado (ZNA). En esta fase se han llevado a cabo de forma paralela ensayos de **inmersión alterna** combinados con ensayos en **cámara UV** y de **niebla salina**; ambos en laboratorio. También se han realizado ensayos ACET, y ACET en combinación con niebla salina. A continuación, se describen las probetas ensayadas y la planificación seguida.



3.3.2.1 Ensayo de inmersión alterna + cámara UV

Al igual que en la primera fase, este ensayo ha consistido en alternar las probetas estudiadas entre los ensayos de inmersión alterna y en cámara UV, acompañado de medidas de EIS. Se han estudiado 3 probetas por muestra, y se ha realizado el seguimiento con mediciones de EIS de todas las probetas ensayadas.

En esta fase, se ha optado por realizar una única medida EIS a cada probeta por ciclo. Cada ciclo del ensayo ha durado una semana completa, y ha estado formado por 78 horas con las probetas en inmersión alterna, seguido por el ensayo en cámara UV durante 18 horas; y volviendo a hacer otras 48 horas de inmersión alterna, tras las que se ha realizado la medición EIS, y acabando con otras 18 horas de ensayo en cámara UV. Al realizar las medidas EIS de cada ciclo se han realizado fotografías de todas las probetas.

A continuación, se muestra en la Tabla 4 la estructura de los ciclos de ensayos:

Tabla 4. Ciclos del ensayo.

78h inmersión alterna			18h UV			48h inmersión alterna			Medida EIS			18h UV		
REF2	REF3	REF4	REF2	REF3	REF4	REF2	REF3	REF4	REF2	REF3	REF4	REF2	REF3	REF4
NA2	NA3	NA4	NA2	NA3	NA4	NA2	NA3	NA4	NA2	NA3	NA4	NA2	NA3	NA4
ZNA2	ZNA3	ZNA4	ZNA2	ZNA3	ZNA4	ZNA2	ZNA3	ZNA4	ZNA2	ZNA3	ZNA4	ZNA2	ZNA3	ZNA4

3.3.2.2 Niebla salina

En el ensayo de niebla salina también se han estudiado 3 probetas por muestra. Se ha realizado el seguimiento con mediciones de EIS de todas las probetas ensayadas.



Las probetas ensayadas en niebla salina han permanecido en todo momento expuestas a la niebla, menos en las paradas para hacer EIS de las probetas que se han hecho una vez a la semana, y las paradas para rellenar el tanque y revisar las probetas que se han realizado también una vez a la semana, momento en el que también se han realizado algunas medidas de EIS para tener un mayor número de datos. Al realizar las medidas EIS de cada semana, se han fotografiado todas las probetas. Las probetas han estado en el ensayo de niebla salina un total de 29 días.

Tabla 5. Ensayo en niebla salina.

Niebla salina			Medida EIS		
REF5	REF6	REF7	REF5	REF6	REF7
NA5	NA6	NA7	NA5	NA6	NA7
ZNA5	ZNA6	ZNA7	ZNA5	ZNA6	ZNA7

3.3.2.3 ACET

El ensayo ACET se ha realizado en las 3 muestras de recubrimiento ensayadas en esta fase. Se ha realizado un total de 6 ensayos ACET. En la siguiente tabla se muestran las probetas ensayadas:

Tabla 6. Ensayos ACET.

ACET	
REF8	REF9
NA8	NA9
ZNA8	ZNA9



3.3.2.4 ACET + Niebla salina

Al igual que en el ensayo ACET sin niebla salina, el ensayo ACET en combinación con niebla salina se ha realizado en las 3 muestras de recubrimiento ensayadas en esta fase. Se han realizado dos combinaciones distintas de ensayos ACET con cámara de niebla salina. Por un lado, a 6 muestras se les han hecho ensayos ACET tras 240 horas de exposición en la cámara de niebla salina. Mientras que, por otro lado, a otras tres se les ha hecho el ACET tras 480 horas de exposición a la niebla salina. En la siguiente tabla se muestran las probetas ensayadas:

Tabla 7. Ensayos ACET + Niebla salina.

ACET + 240h NS		ACET + 480h NS
REF10	REF11	REF12
NA10	NA11	NA12
ZNA10	ZNA11	ZNA12



4 EVOLUCIÓN DE LOS ENSAYOS, RESULTADOS Y ANÁLISIS

En este apartado se exponen los resultados obtenidos a lo largo de todos los ensayos llevados a cabo para ser posteriormente comentados. Los datos que se han obtenido están compuestos por los resultados de las medidas de EIS y por fotografías de las probetas ensayadas.

A continuación, se muestran, separados en las dos fases de ensayos realizadas, tanto los datos obtenidos, como el análisis de los mismos.

4.1 Primera fase

En esta primera fase se ha trabajado con 5 muestras de recubrimiento distintas. El objetivo de esta fase ha consistido en extraer una serie de conclusiones preliminares que, en un tiempo breve, permitieran posteriormente obtener unos resultados más concretos en la segunda fase.

Como se ha mencionado antes, en esta fase se han realizado los siguientes ensayos:

- Inmersión alterna + cámara UV.
- Exposición a condiciones reales.

A continuación, se presentan y comentan por separado los resultados obtenidos en cada ensayo realizado.



4.1.1 Ensayos de laboratorio, inmersión alterna + cámara UV

Este ensayo se inició el día 01/08/2018 y ha tenido una duración total de 20 días.

En este capítulo se muestran en forma de gráficas los resultados EIS obtenidos de los ensayos de inmersión alterna en combinación con el ensayo en cámara UV. El tipo de gráfico elegido para representar los datos ha sido el gráfico de Bode que representa el módulo de la impedancia frente a la frecuencia.

Como se ha dicho anteriormente (en el apartado 3.3.1.1), solo se ha realizado el seguimiento mediante EIS de las probetas numeradas con el 5. De estas probetas, a pesar de haberse tomado más medidas, sólo se representa la curva equivalente a una medida EIS semanal, ya que las medidas intermedias no aportan información importante y esto permite una mejor visualización de los datos. Del resto de probetas, solamente se muestran las medidas EIS correspondientes al inicio y al final del ensayo. Algunas probetas se encontraban tan dañadas al final del ensayo que no ha sido posible colocar la celda para tomar una medida al final del mismo. El recubrimiento de estas probetas se ha considerado como que había fallado. Solo se mostrarán las gráficas correspondientes a las probetas de las que se pudo tomar medidas más allá de la inicial.

Además de los resultados de EIS, también se muestran, en tablas, las imágenes de las probetas al principio y al final del ensayo.

Muestra REF

De la muestra REF, sólo quedó una probeta en la que era posible colocar la celda para la medida EIS al final del ensayo. En las otras 3 no fue posible realizar la medida.

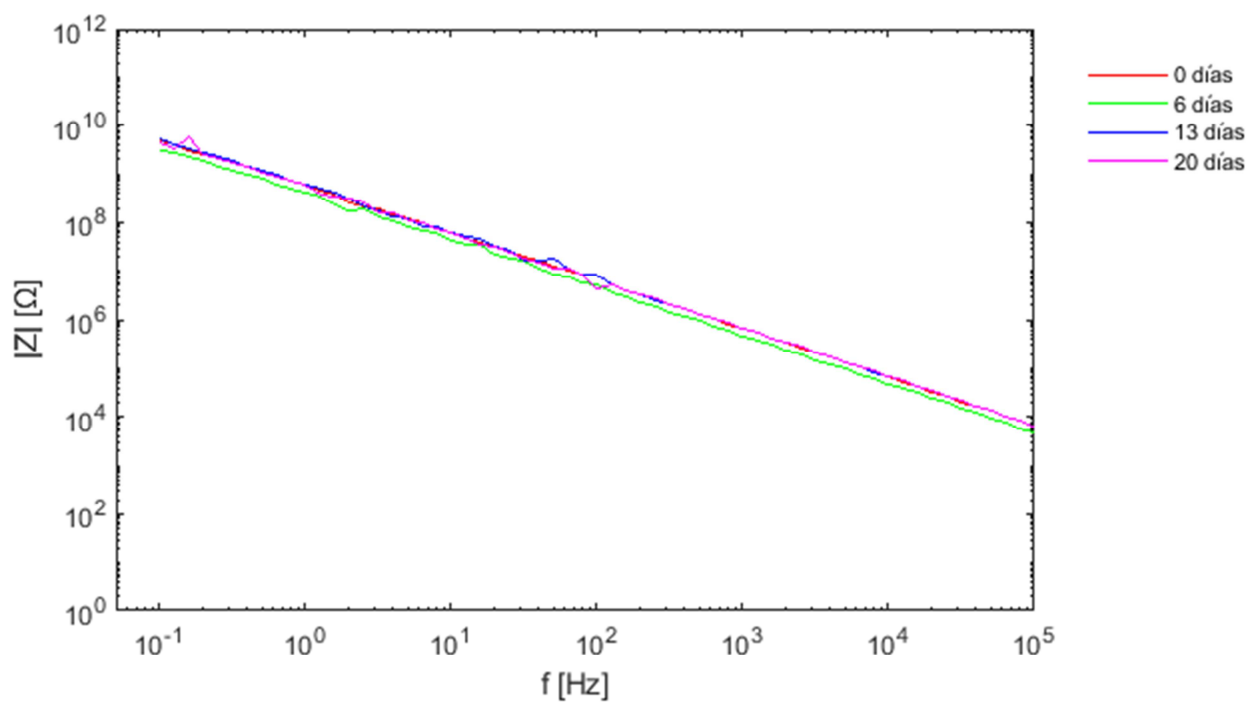
Figura 20. Gráfico de Bode ($|Z|$ vs. f) para REF5.



Tabla 8. Fotos de las probetas con la muestra REF al inicio y fin del ensayo.

**Muestra NA**

De la muestra NA, quedaron dos probetas en las que era posible colocar la celda para la medida EIS al final del ensayo. En las otras dos no fue posible realizar medida.

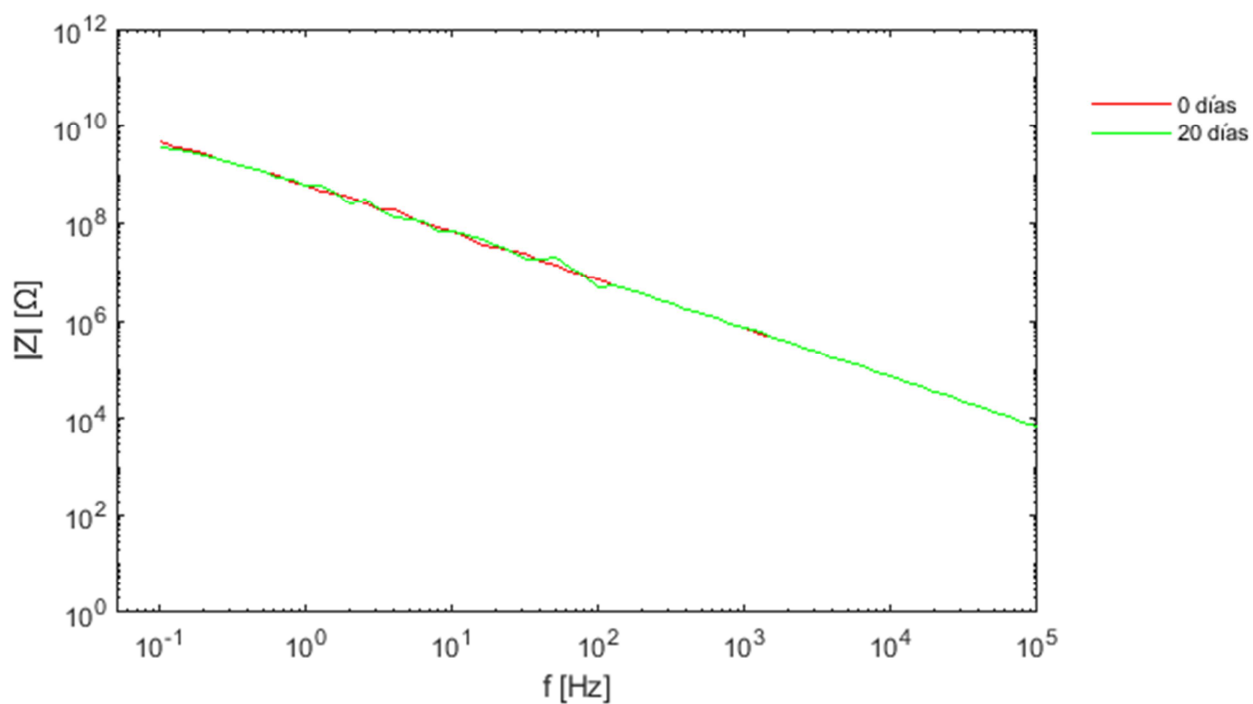
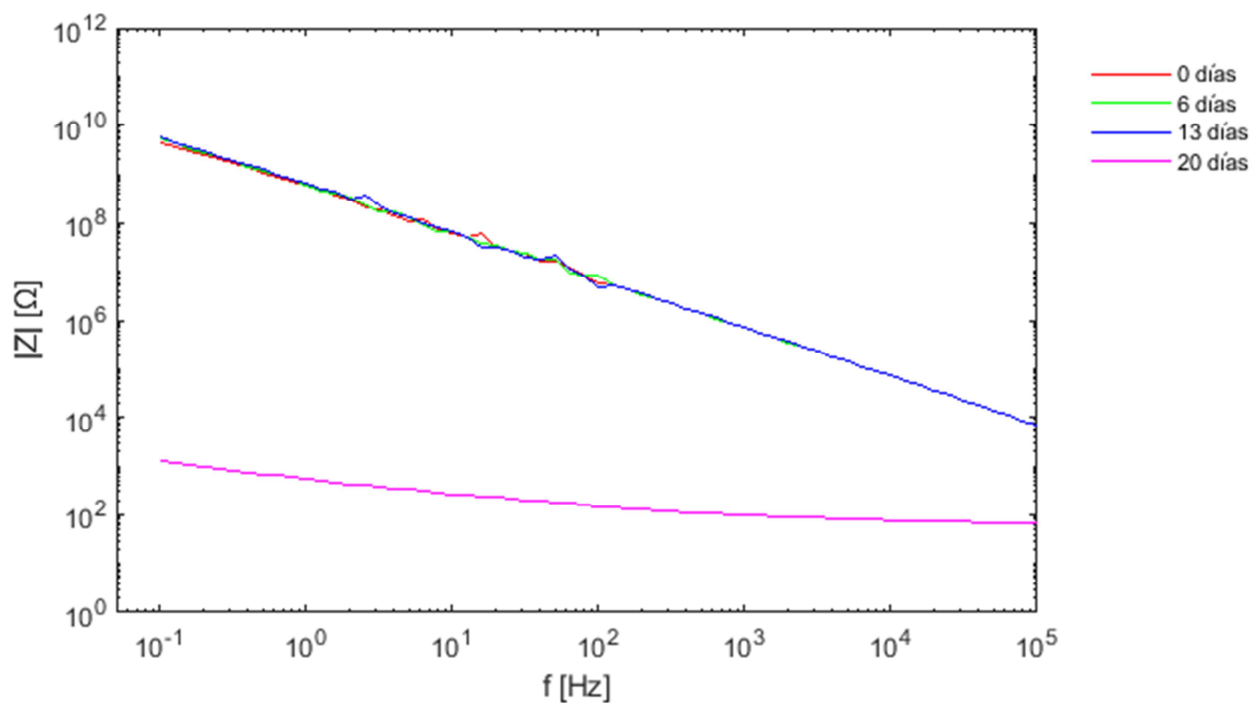
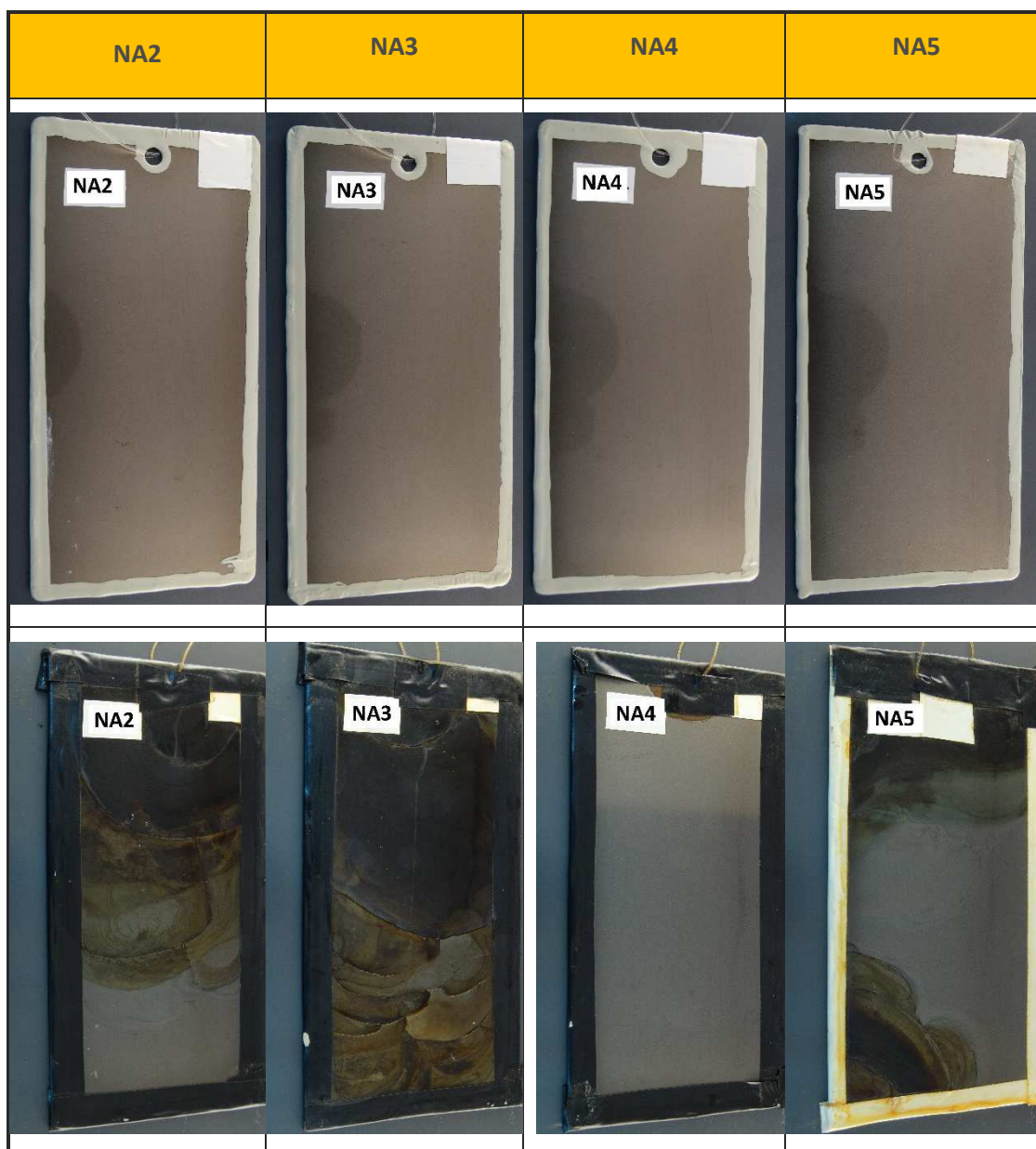
Figura 21. Gráfico de Bode ($|Z|$ vs. f) para NA4.Figura 22. Gráfico de Bode ($|Z|$ vs. f) para NA5.

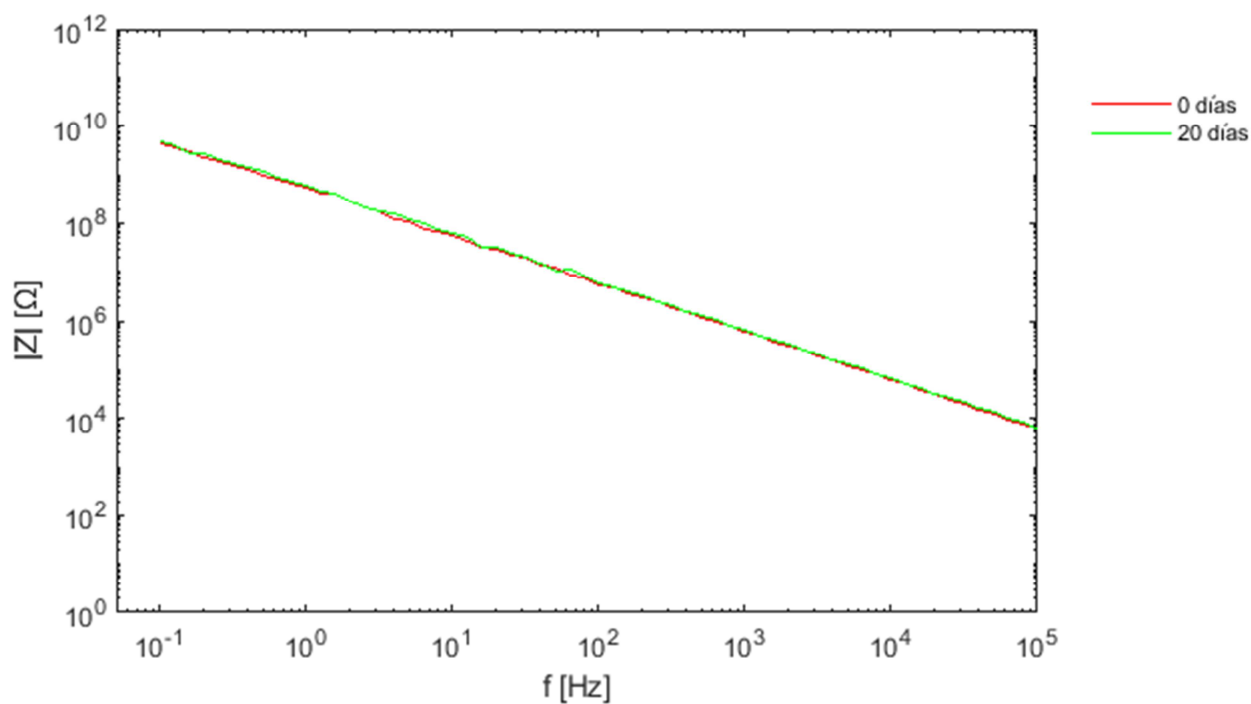
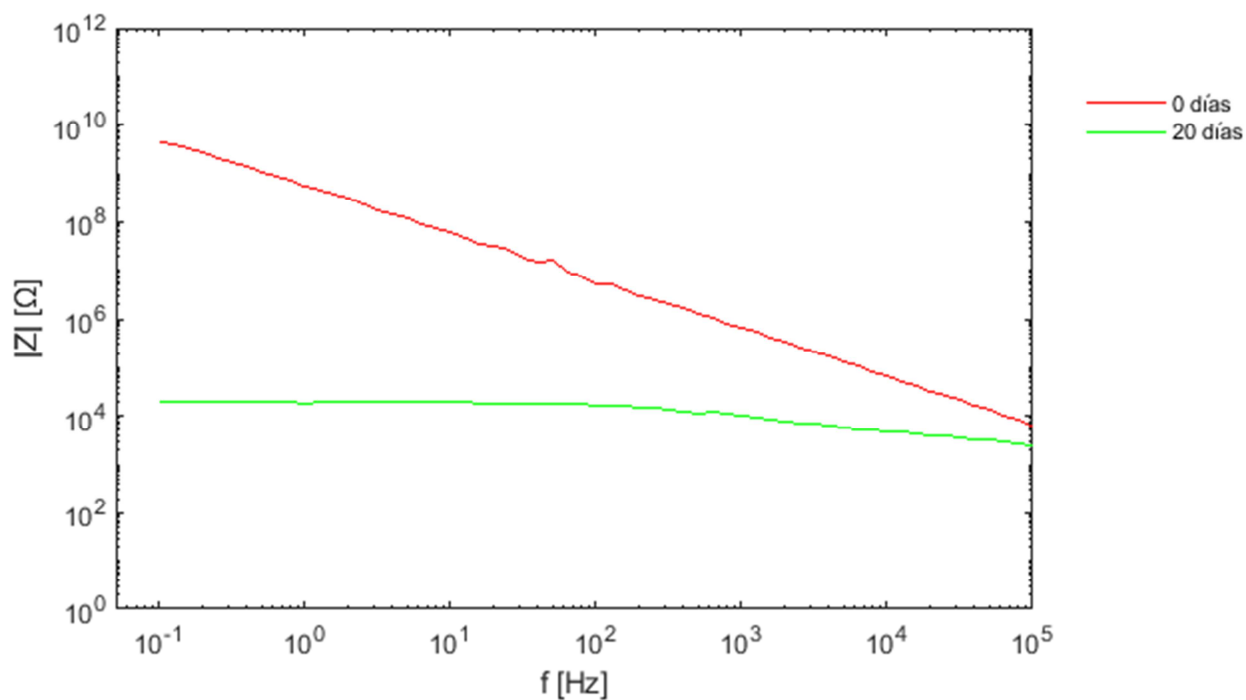


Tabla 9. Fotos de las probetas con la muestra NA al inicio y fin del ensayo.



Muestra XNA

De la muestra XNA, fue posible colocar la celda para la medida EIS al final del ensayo en dos probetas. En el caso de la muestra XNA5, había fallado al final del ensayo, pero en la gráfica correspondiente se representa hasta la última medida que fue posible tomar, que es del día antes de finalizar el ensayo (Figura 26).

Figura 23. Gráfico de Bode ($|Z|$ vs. f) para XNA2.Figura 24. Gráfico de Bode ($|Z|$ vs. f) para XNA3.

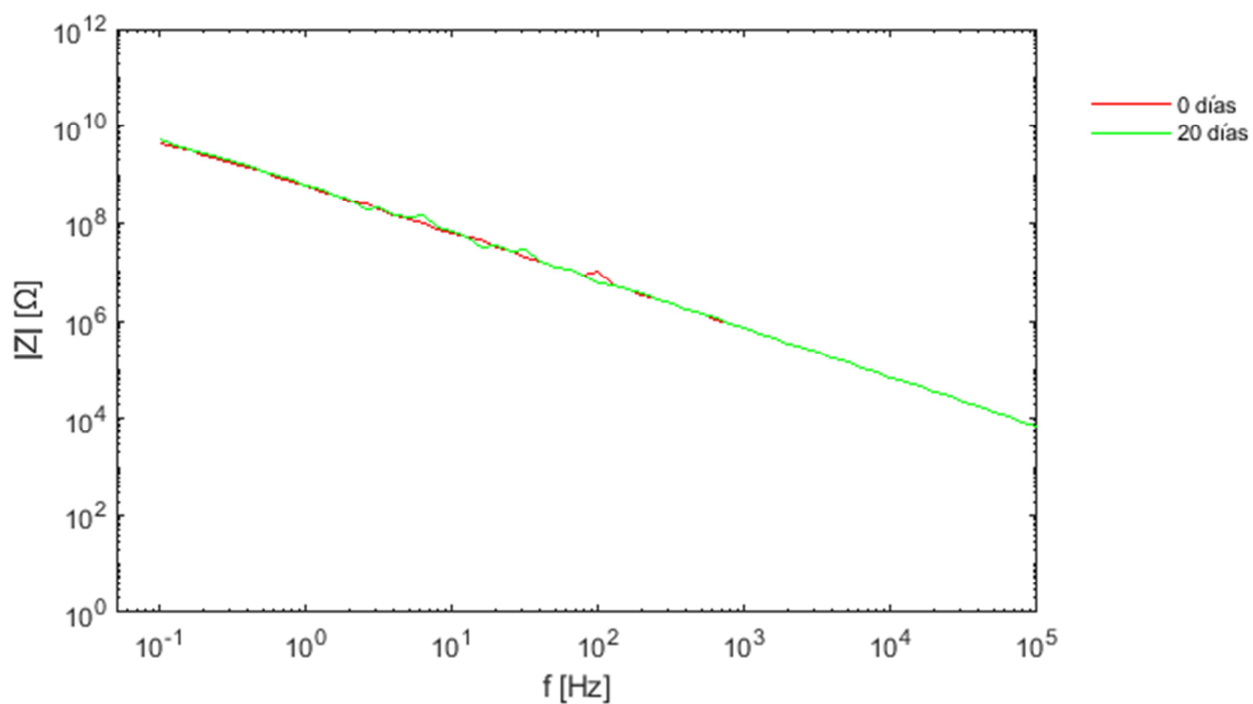
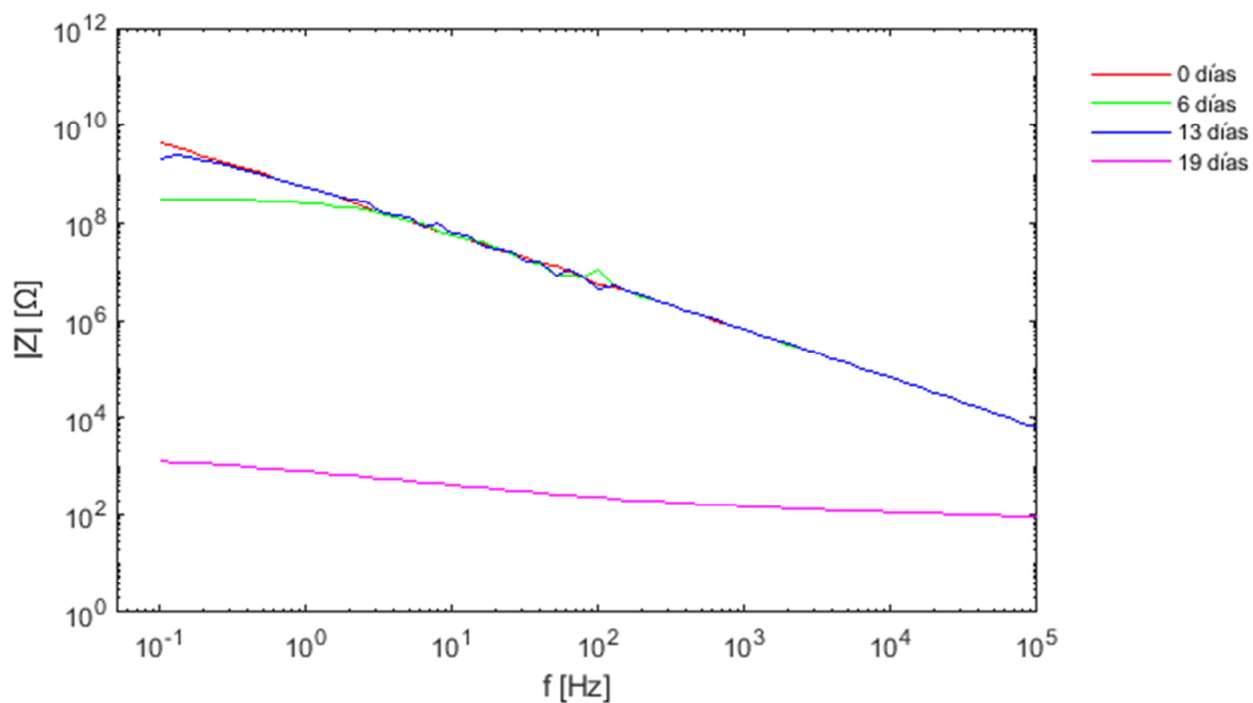
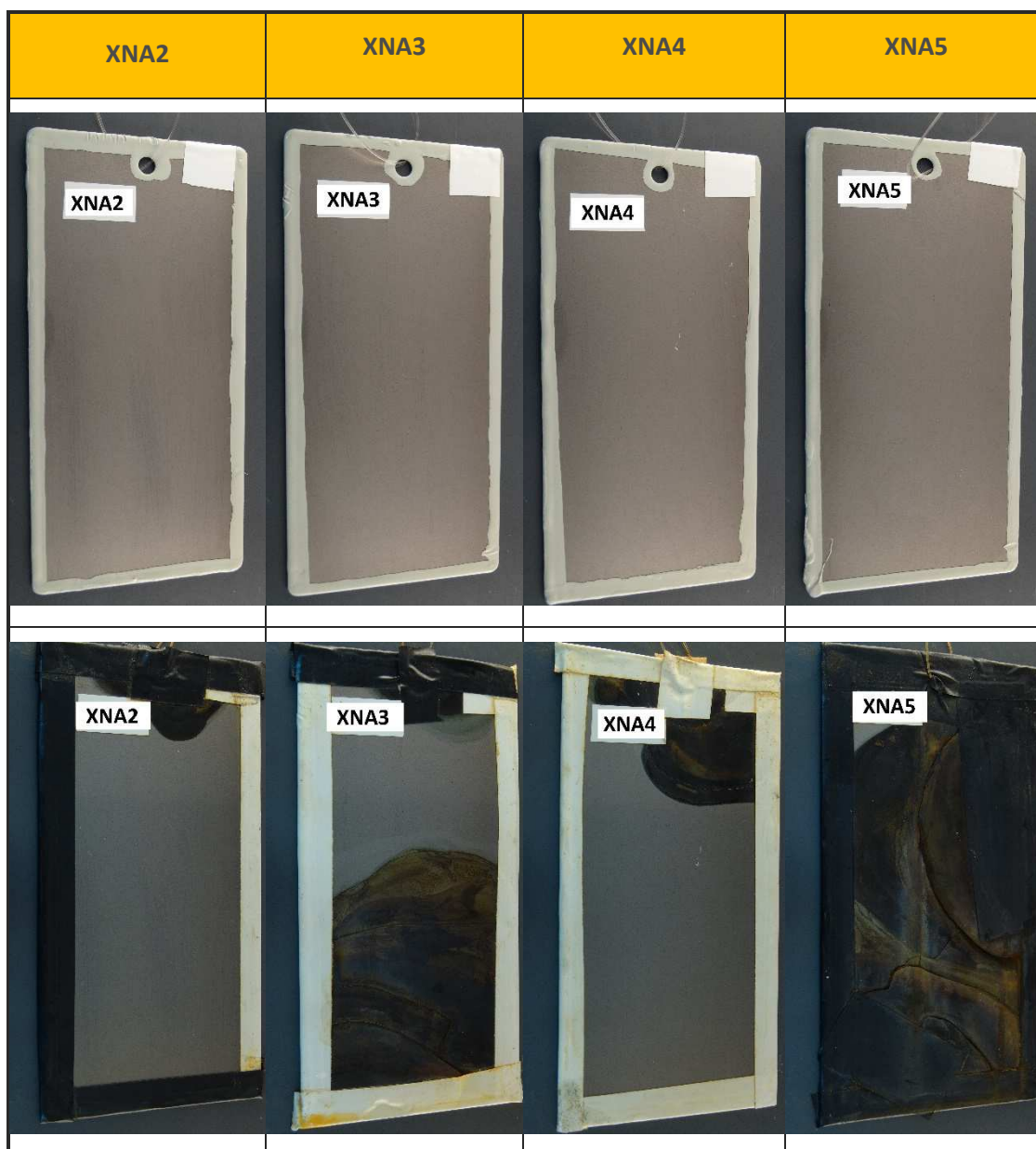
Figura 25. Gráfico de Bode ($|Z|$ vs. f) para XNA4.Figura 26. Gráfico de Bode ($|Z|$ vs. f) para XNA5.

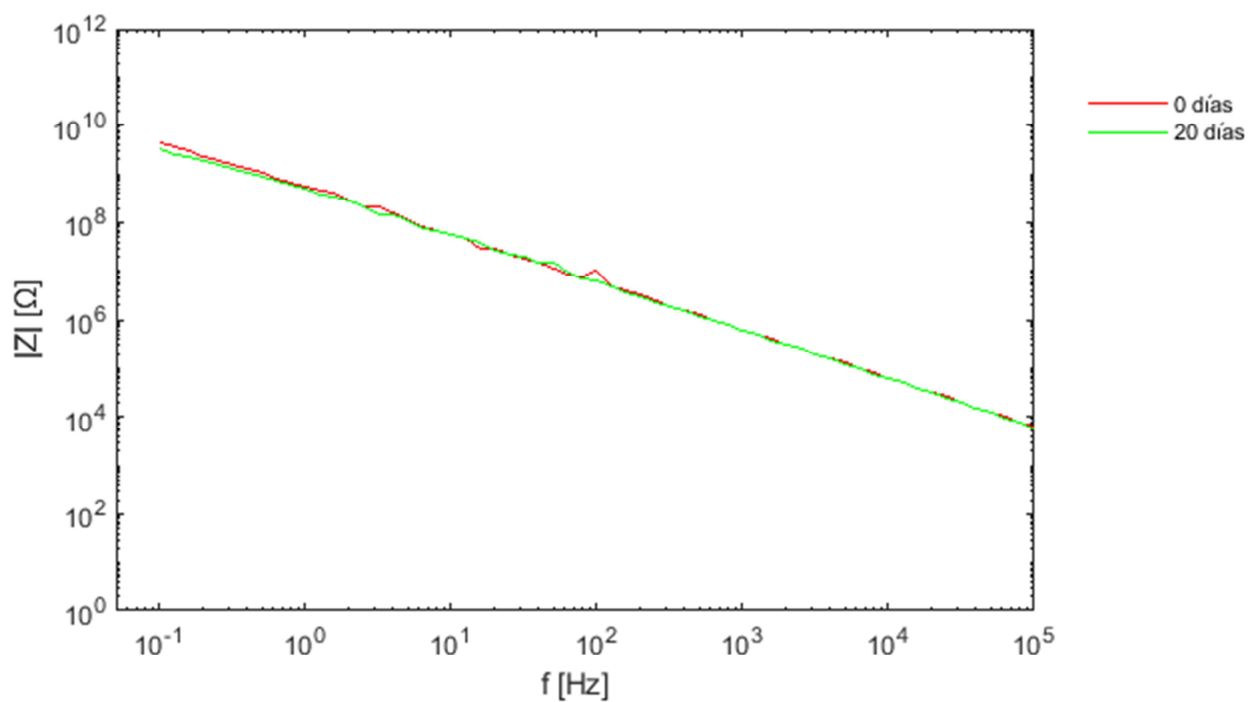
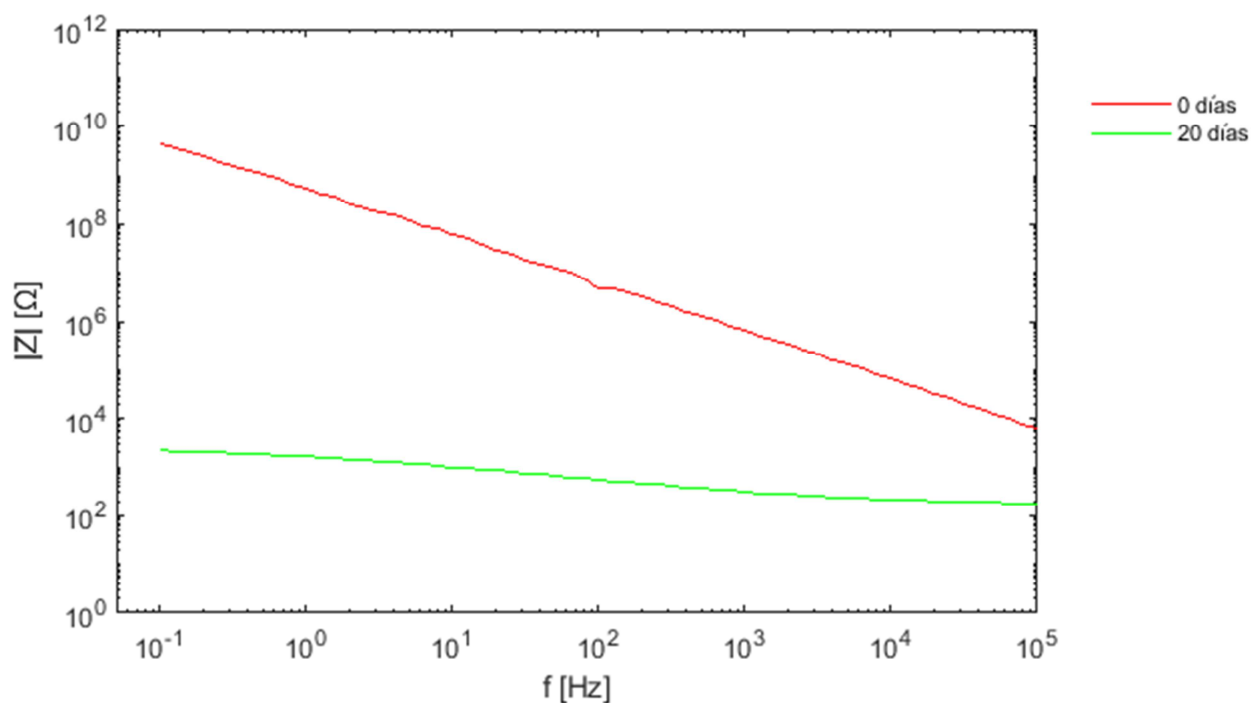


Tabla 10. Fotos de las probetas con la muestra XNA al inicio y fin del ensayo.



Muestra YNA

De la muestra YNA, quedaron tres probetas en las que era posible colocar la celda para la medida EIS al final del ensayo. En la otra no fue posible realizar medida.

Figura 27. Gráfico de Bode ($|Z|$ vs. f) para YNA3.Figura 28. Gráfico de Bode ($|Z|$ vs. f) para YNA4.

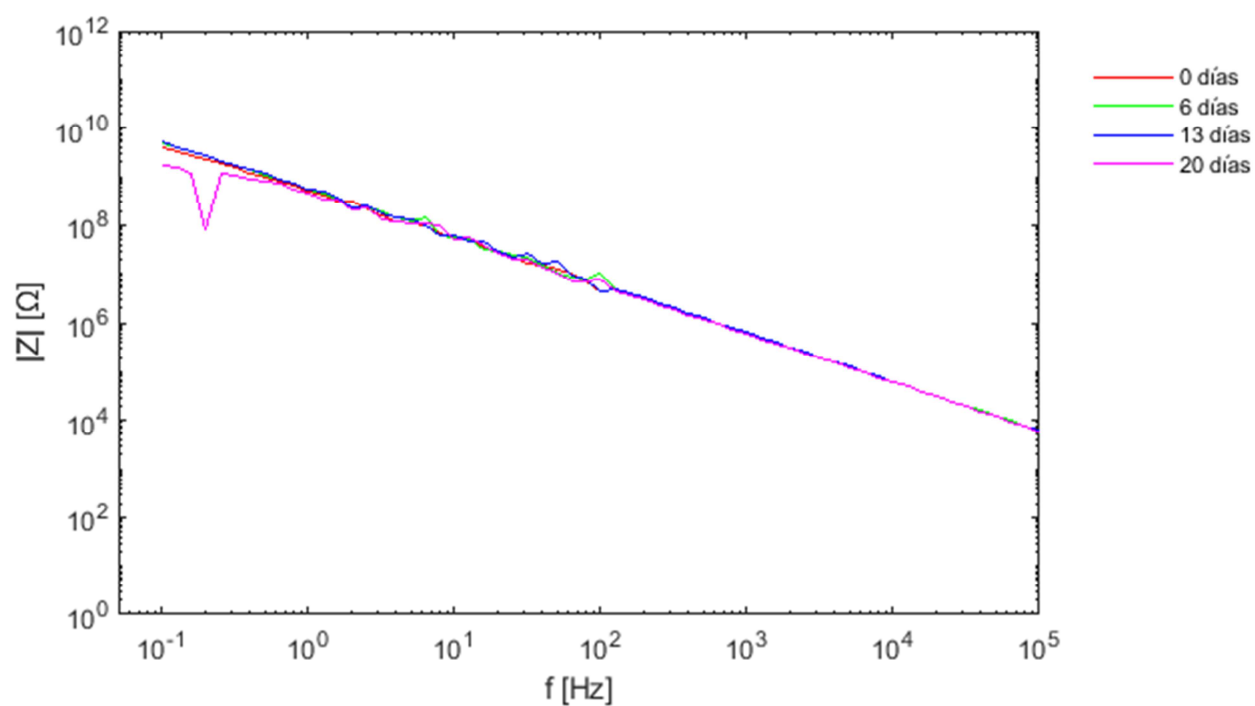

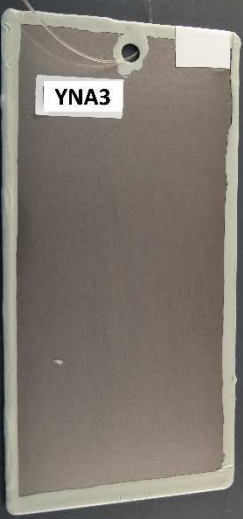

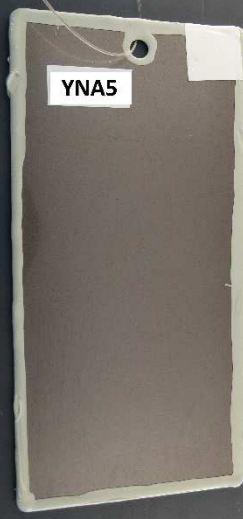



Figura 29. Gráfico de Bode ($|Z|$ vs. f) para YNA5.

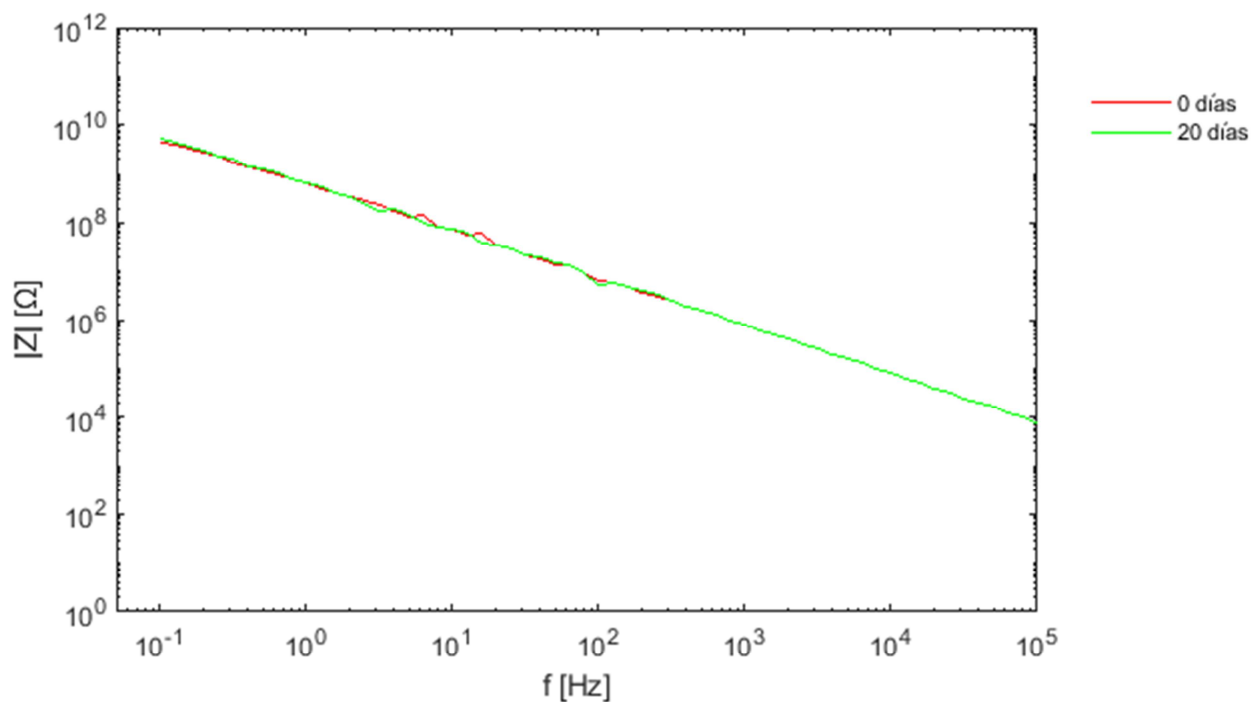
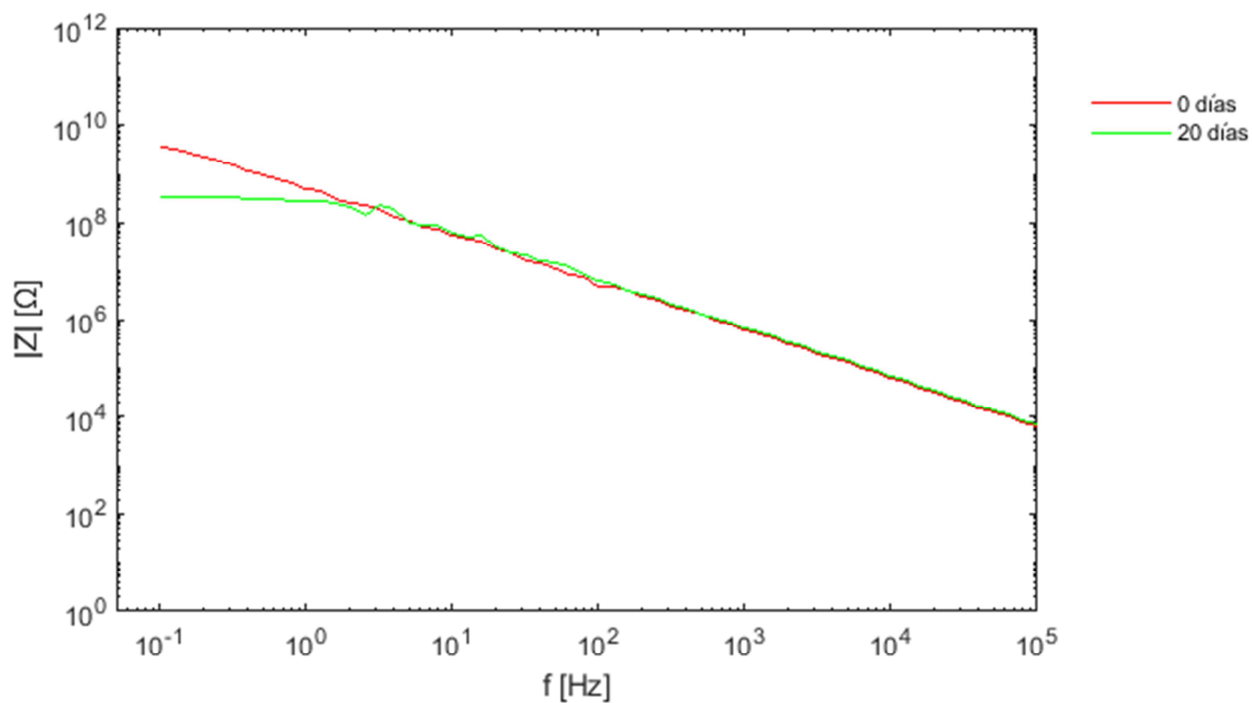


Tabla 11. Fotos YNA al inicio y fin del ensayo.

YNA2	YNA3	YNA4	YNA5
			
			

Muestra ZNA

De la muestra ZNA, fue posible colocar la celda para la medida EIS al final del ensayo en todas las probetas.

Figura 30. Gráfico de Bode ($|Z|$ vs. f) para ZNA2.Figura 31. Gráfico de Bode ($|Z|$ vs. f) para ZNA3.

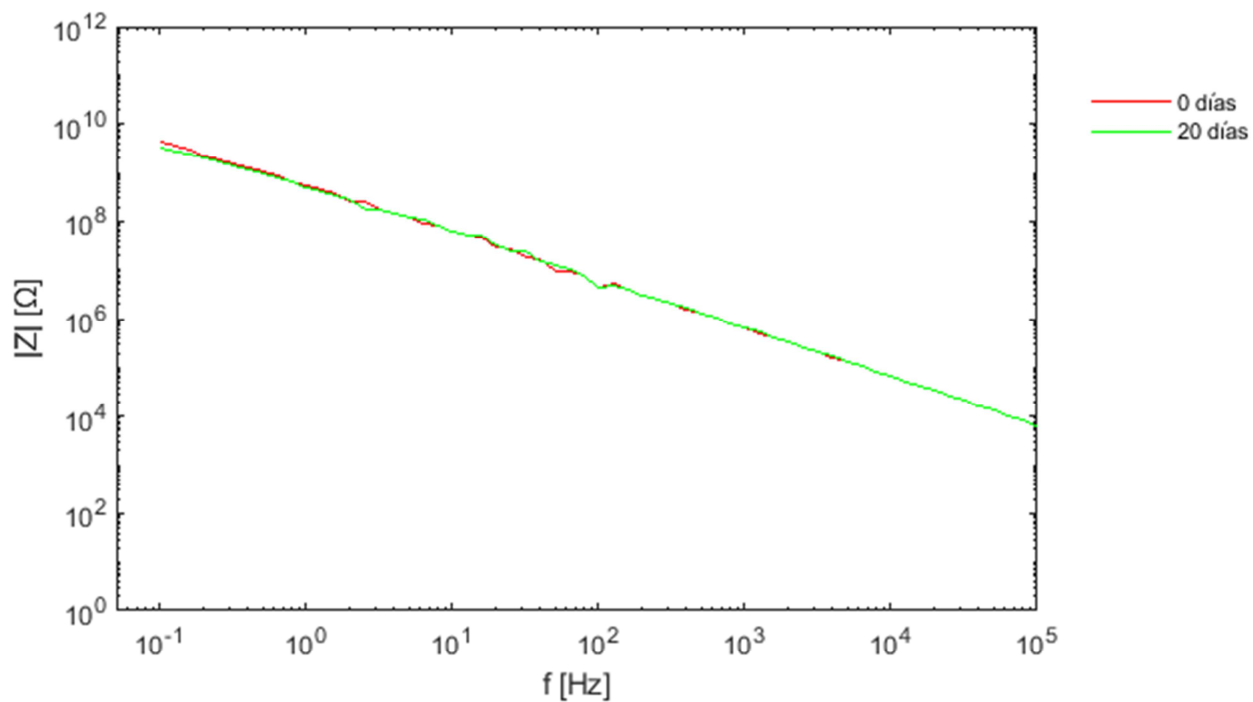
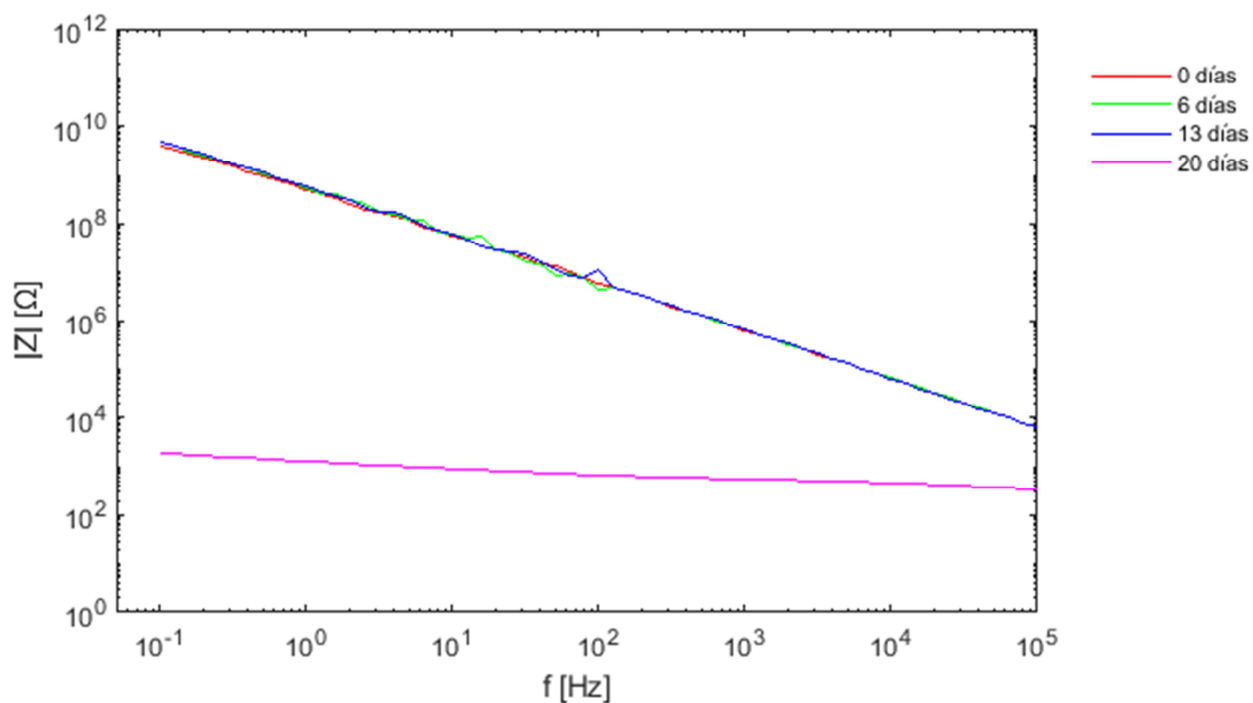
Figura 32. Gráfico de Bode ($|Z|$ vs. f) para ZNA4.Figura 33. Gráfico de Bode ($|Z|$ vs. f) para ZNA5.



Tabla 12. Fotos ZNA al inicio y fin del ensayo.

ZNA2	ZNA3	ZNA4	ZNA5



4.1.1.1 Análisis de resultados del ensayo de inmersión alterna + cámara UV

En esta primera fase, la mayoría de las conclusiones que se han extraído han sido operativas, aunque se obtuvo algún resultado referente a la calidad de los recubrimientos.

La mayor parte de las probetas, han presentado fallos debidos a un mal sellado de bordes. La pintura utilizada para el sellado de los bordes de las probetas no fue la adecuada. Se utilizó una pintura acrílica que no resistió bien las altas temperaturas del ensayo en cámara UV y el fallo del recubrimiento se inició por los bordes dando lugar a resultados distintos a los esperados. Para intentar retrasar el fallo por penetración de agua por los laterales se sellaron los bordes de las probetas con cinta aislante.

Las probetas utilizadas no tenían la suficiente rugosidad para conseguir una buena adherencia de los recubrimientos. Debido a esto, cuando se producía un fallo en el recubrimiento de una probeta, el daño en la probeta se extendía con mucha rapidez, observándose en la mayoría de los casos un aumento considerable del daño de un ciclo a otro en cuanto aparecía un defecto.

Tras la primera exposición a la luz UV, todas las muestras menos la REF, mostraron cambio de color en la parte de la probeta expuesta a la luz UV. Este efecto era mucho más destacable en las probetas de la muestra NA.

En lo referente al estudio electroquímico de las muestras, los resultados de las medidas EIS no se han modelado con circuitos equivalentes. El análisis para evaluar los resultados obtenidos que se ha hecho ha sido gráfico y se ha utilizado el criterio de que un módulo de impedancia a baja frecuencia menor supone peores propiedades de barrera en un recubrimiento [20].



Tomando como referencia los valores establecidos por Lee y Mansfield [21], se ha considerado como que el recubrimiento había fallado en las probetas con una impedancia por debajo de $10^6 \Omega$. También se han considerado como que han fallado los recubrimientos totalmente degradados de las probetas en las que no se pudo tomar la medida por su nivel de deterioro. Al final del ensayo se ha observado que:

- El recubrimiento de las probetas de la muestra REF falló en todas menos en una.
- El recubrimiento de las probetas de la muestra NA falló en todas menos en una.
- El recubrimiento de dos de las probetas de la muestra XNA había fallado.
- El recubrimiento de dos de las probetas de la muestra YNA había fallado.
- Solo el recubrimiento de una de las probetas de la muestra HDGO había fallado.

Se ha comprobado que los valores del módulo de impedancia a baja frecuencia propuestos por Lee y Mansfield [21] correspondientes a una calidad del estado del recubrimiento “buena”, “intermedia” o “pobre” se corresponden con los resultados obtenidos durante los ensayos.

La resina epoxi utilizada de base tiene muy buenas características de efecto barrera y sólo se consigue mejorar su comportamiento frente a corrosión a largo plazo.

La muestra sin carga (REF) parece comportarse peor frente a la corrosión que las muestras con carga. Las muestras con el nanoaditivo funcionalizado parecen comportarse mejor que las muestras sin funcionalizar.

4.1.2 Ensayo en condiciones reales

Este ensayo se inició el día 24/08/2018 y todavía sigue en curso. Se presentan los resultados hasta el día 12/06/2019.



En las siguientes imágenes se muestran de forma gráfica los resultados EIS obtenidos del ensayo en condiciones reales. El tipo de gráfico elegido para representar los datos ha sido el gráfico de Bode que representa el módulo de la impedancia frente a la frecuencia.

Se han realizado inspecciones periódicas de las probetas instaladas en la azotea. A pesar de haberse tomado más medidas, sólo se representa la curva de algunas de ellas, ya que las medidas intermedias no aportan información importante y esto permite una mejor visualización de los datos. La probeta ZNA6 se retiró del ensayo el día 06/02/2019 por presentar grandes daños causados por el crecimiento de un poro en el centro de la probeta. Las demás probetas siguen expuestas.

A continuación, además de los resultados de EIS, se muestran, en tablas, las imágenes de las probetas al principio y al final del ensayo y la evolución de un defecto puntual en la probeta ZNA6.

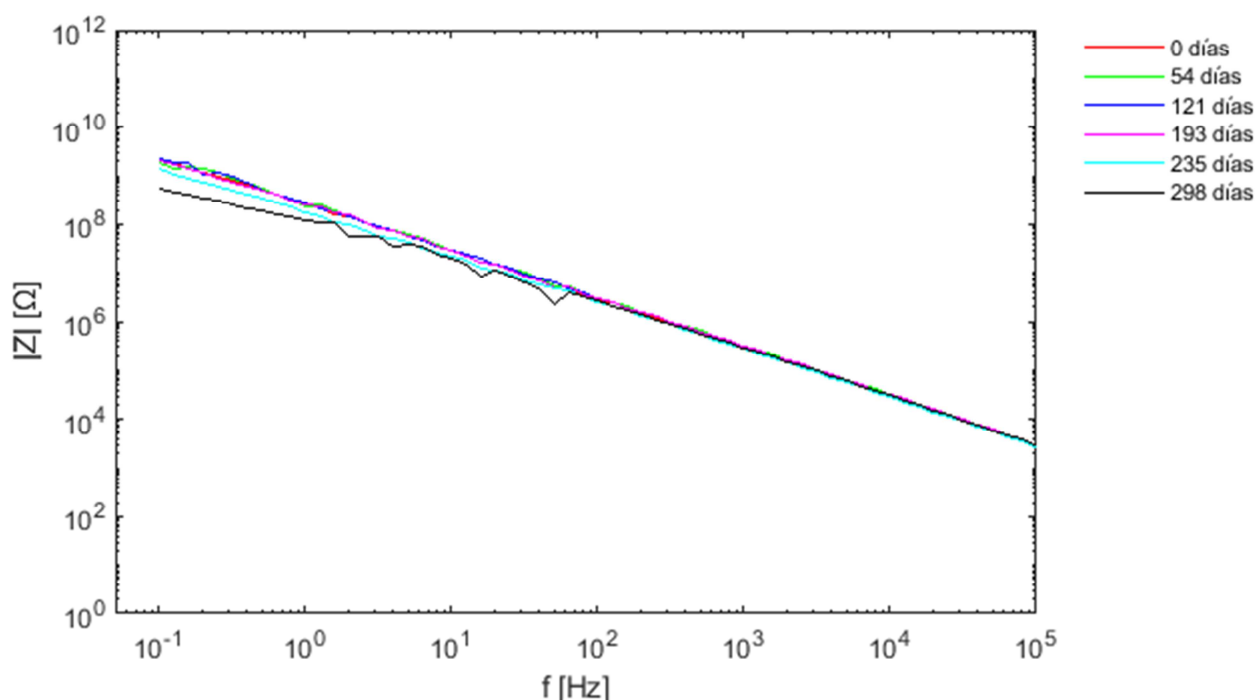
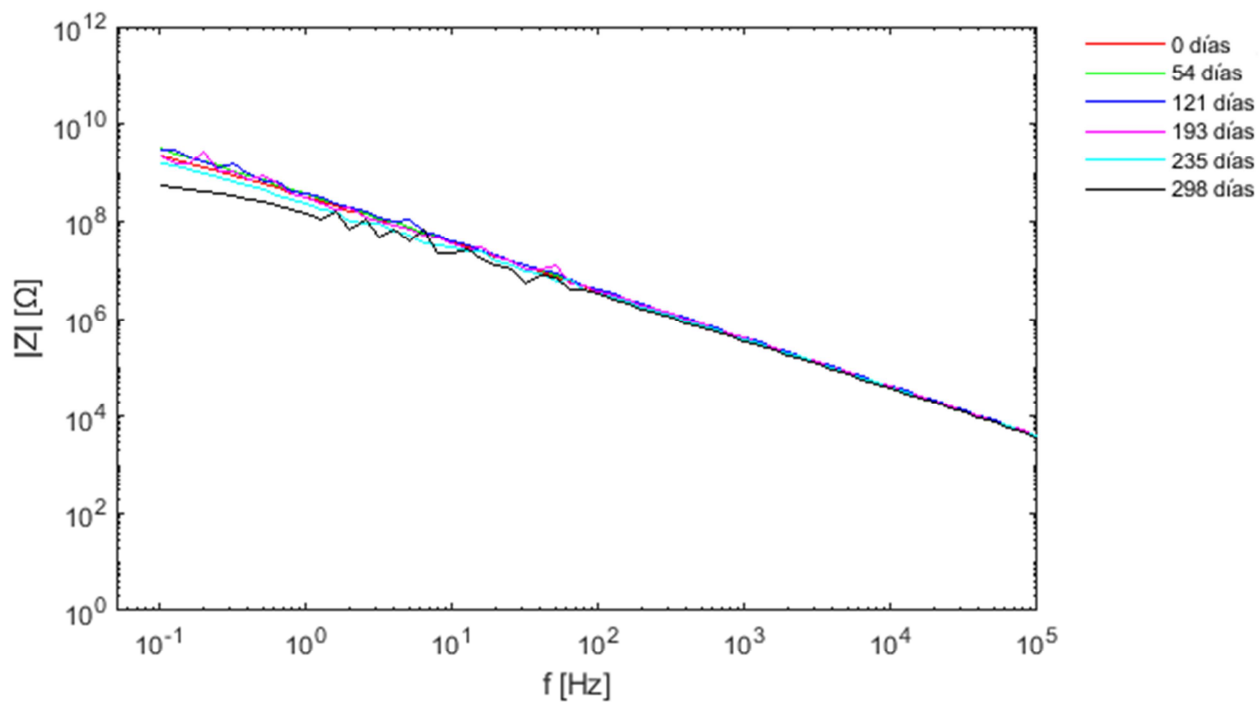
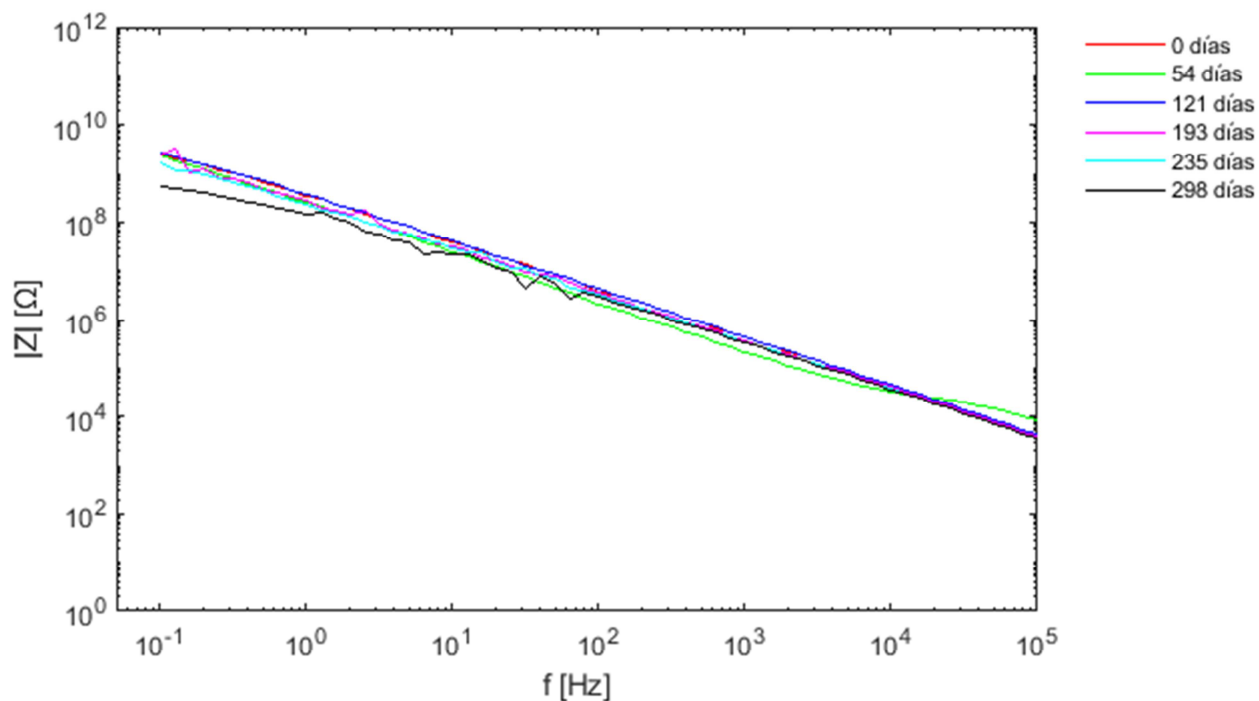
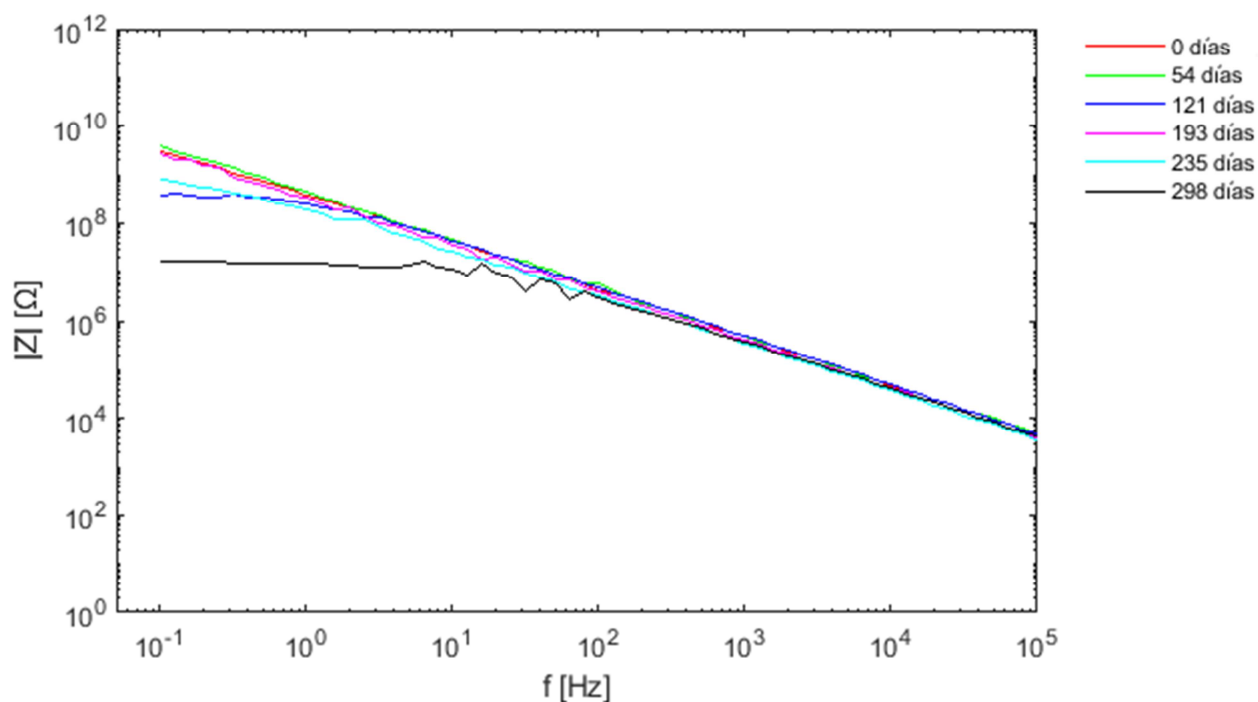
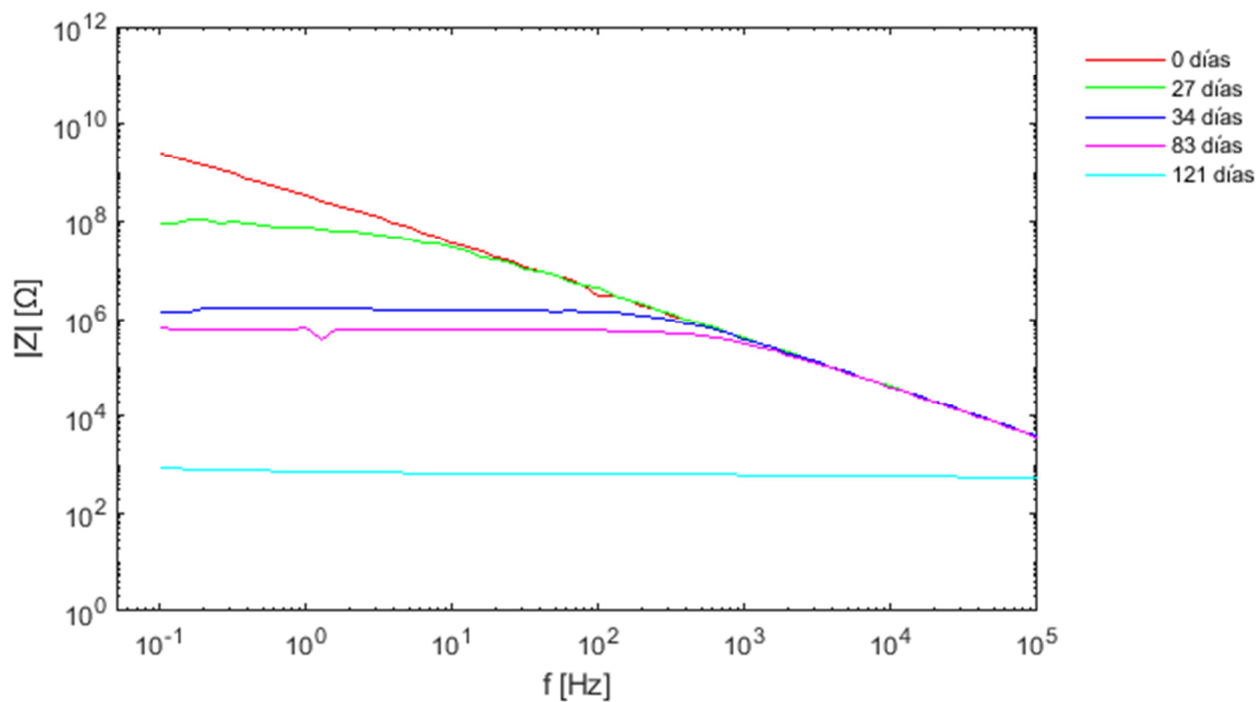
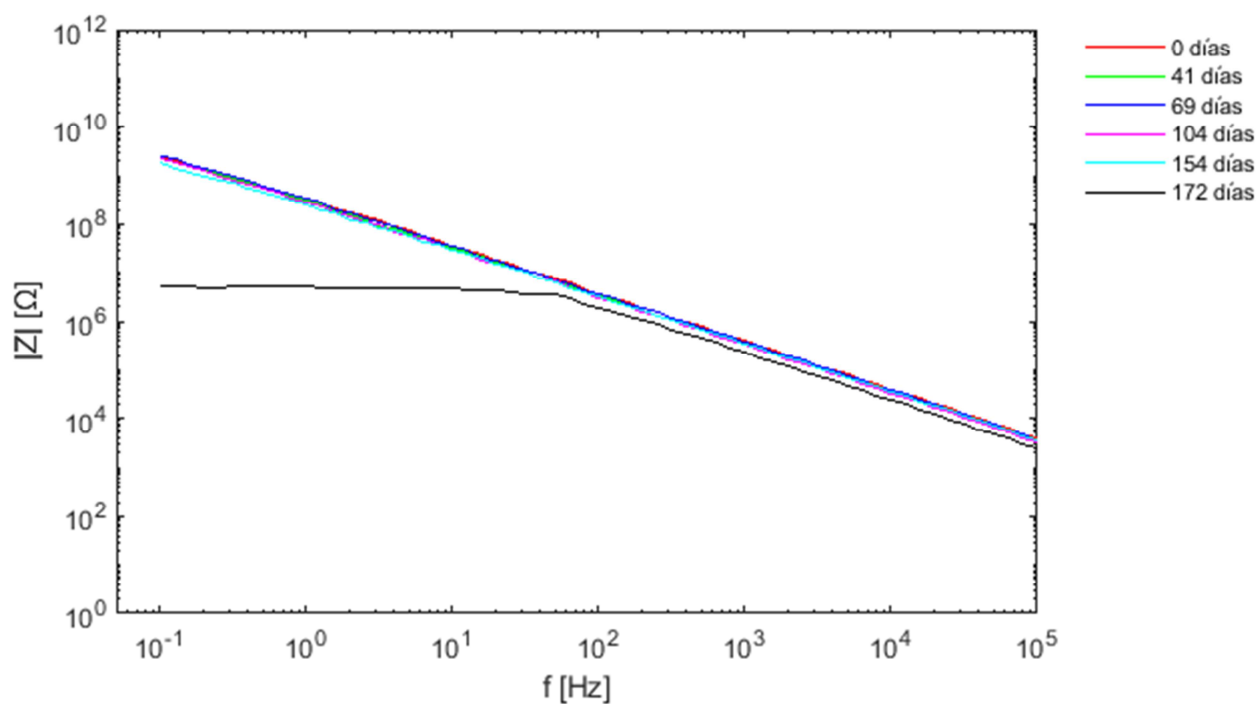


Figura 34. Gráfico de Bode ($|Z|$ vs. f) para REF6.

Figura 35. Gráfico de Bode ($|Z|$ vs. f) para NA6.Figura 36. Gráfico de Bode ($|Z|$ vs. f) para XNA6.

Figura 37. Gráfico de Bode ($|Z|$ vs. f) para YNA6.

La probeta ZNA6 comenzó a mostrar un decrecimiento en su impedancia el día 14/09/2018 (27 días después de su instalación), y una semana después se empezó a apreciar visualmente un defecto en la zona en la que se había realizado la medida. Debido a esto se empezó a tomar la medida en una zona más alejada del defecto, sin dejar de tomarla en ese punto. A continuación, se muestran las gráficas correspondientes a la medida en la zona del defecto (Figura 38) y la medida en una zona alejada de la anterior en la que el recubrimiento no presentaba defectos (Figura 39).

Figura 38. Gráfico de Bode ($|Z|$ vs. f) para ZNA6 con defecto puntual.Figura 39. Gráfico de Bode ($|Z|$ vs. f) para ZNA6 en zona sana.



A continuación, las fotos que se muestran corresponden al estado de las probetas al inicio del ensayo en la primera fila, y en la segunda se muestran las imágenes de las probetas a fecha del 12/06/2019, que es la última medida presentada en este trabajo (Tabla 13), excepto en el caso de la probeta ZNA6, de la cual se muestra una secuencia de fotos en la que se puede apreciar el crecimiento del defecto puntual que presentaba esta probeta y su estado final (Tabla 14).

Tabla 13. Fotos de las probetas (menos ZNA6) al inicio y fin del ensayo.

REF6	NA6	XNA6	YNA6



Tabla 14. Fotos de la evolución de ZNA6 durante el ensayo.

Inicio del ensayo, 0 días	27 días (apreciación visual del fallo)	34 días	62 días
76 días	114 días	144 días	165 días (retirada)



4.1.2.1 Análisis de resultados del ensayo en condiciones reales

El borde de estas probetas se selló únicamente con cinta aislante porque se pensó que el agua no llegaría a penetrar por los laterales al no estar expuestas a un medio tan agresivo como en un ensayo de envejecimiento acelerado. Pero en la revisión que se hizo el día 30/11/2018 (104 días después de la instalación), se empezaron a apreciar fallos debidos al mal sellado de bordes.

La probeta ZNA6 presentó un fallo puntual que se pudo detectar en las medidas EIS en la cuarta semana tras su colocación (14/09/2018) antes de que se pudiera apreciar visualmente en la quinta semana de ensayo (21/09/2018). Lo que demuestra que mediante técnicas electroquímicas se pueden detectar fallos en los recubrimientos antes de que sean visibles. Esta probeta se retiró del ensayo el 06/02/2019 debido al nivel de daño que presentaba.

Sin tener en cuenta la muestra ZNA, ya que el recubrimiento de esta falló debido a un defecto puntual; se puede observar que todas las muestras tienen un comportamiento similar, a excepción de la muestra YNA, que presenta un comportamiento peor al de las demás.

En lo referente a la muestra ZNA, a excepción del fallo puntual, el recubrimiento de la probeta ZNA6 siguió presentando un comportamiento perfecto hasta que el defecto puntual creció lo suficiente como para considerar que todo el recubrimiento había fallado.

Actualmente este ensayo sigue en marcha y las probetas restantes siguen expuestas y son revisadas periódicamente.

Todavía es pronto para poder extraer de estos datos una conclusión referente a la calidad de los recubrimientos que siguen sanos.



4.1.3 Conclusiones preliminares

Las conclusiones de esta fase de ensayos son las siguientes:

El sellado de bordes de las probetas se debe mejorar para que el modo de fallo de las probetas sea el deseado.

La adherencia de los recubrimientos es demasiado baja, se debería buscar la forma de mejorar la adherencia, ya sea mediante cambios en el propio recubrimiento, en la forma de aplicación del mismo o en el sustrato.

El número de probetas por muestra a las que se les ha hecho seguimiento mediante EIS ha sido demasiado pequeño. Fallos puntuales producidos por causas ajenas a la propia capacidad de protección del recubrimiento pueden generar diversidad de resultados y se necesita una cantidad más representativa de probetas.

Se ha comprobado que las medidas de EIS pueden tener carácter predictivo, permitiendo detectar un fallo en el recubrimiento antes de que sea apreciable visualmente.

Los valores del módulo de impedancia a baja frecuencia propuestos por Lee y Mansfield [21] para clasificar el estado de un recubrimiento se ajustan bien a los resultados experimentales y son un buen criterio a seguir para la evaluación de recubrimientos.

Mediante el estudio de los resultados de EIS, principalmente de los obtenidos del ensayo de inmersión alterna y en cámara UV, se puede deducir que la muestra sin carga de nanoaditivos (REF) parece comportarse peor frente a la corrosión que las muestras nanoaditivadas. Las muestras con el nanoaditivo funcionalizado (XNA, YNA y ZNA) parecen comportarse mejor que las muestras sin funcionalizar (NA). Y la muestra que parece tener mejor comportamiento de todas es la muestra ZNA.

Las conclusiones referentes a la calidad de los recubrimientos son preliminares, ya que las probetas se han visto excesivamente afectadas por la corrosión debido al mal sellado y a la falta de adherencia de los recubrimientos.



4.2 Segunda fase

La segunda fase de ensayos se ha realizado en base a las conclusiones extraídas de la primera fase. Por eso en esta fase de ensayos se han introducido los siguientes cambios respecto a la fase anterior:

- Se ha realizado el seguimiento mediante EIS a tres probetas por cada muestra.
- Se ha decidido estudiar solamente tres muestras en vez de las cinco estudiadas en la primera fase. Las muestras elegidas han sido la REF, para poder comparar las otras con la resina sin nanoaditivo; la NA, para poder estudiar en mayor profundidad el comportamiento frente a corrosión del nanoaditivo utilizado; y la ZNA, por ser la que mejor comportamiento ha presentado en la primera fase.
- Se ha decidido realizar más ensayos de envejecimiento, como el de niebla salina y el ACET, y en esta fase no se ha realizado ningún ensayo en condiciones reales.
- Se ha elegido una resina más adecuada para el sellado de bordes de las probetas.

Como se ha mencionado antes, en esta fase se han realizado los siguientes ensayos:

- Inmersión alterna + cámara UV.
- Niebla salina.
- ACET.
- ACET + Niebla salina (240 horas)
- ACET + Niebla salina (480 horas)



A continuación, se presentan y comentan por separado los resultados obtenidos en cada ensayo realizado.

4.2.1 Ensayo de inmersión alterna + cámara UV

Este ensayo se inició el día 11/01/2019 y todavía sigue en curso. Se presentan los resultados hasta el día 13/06/2019.

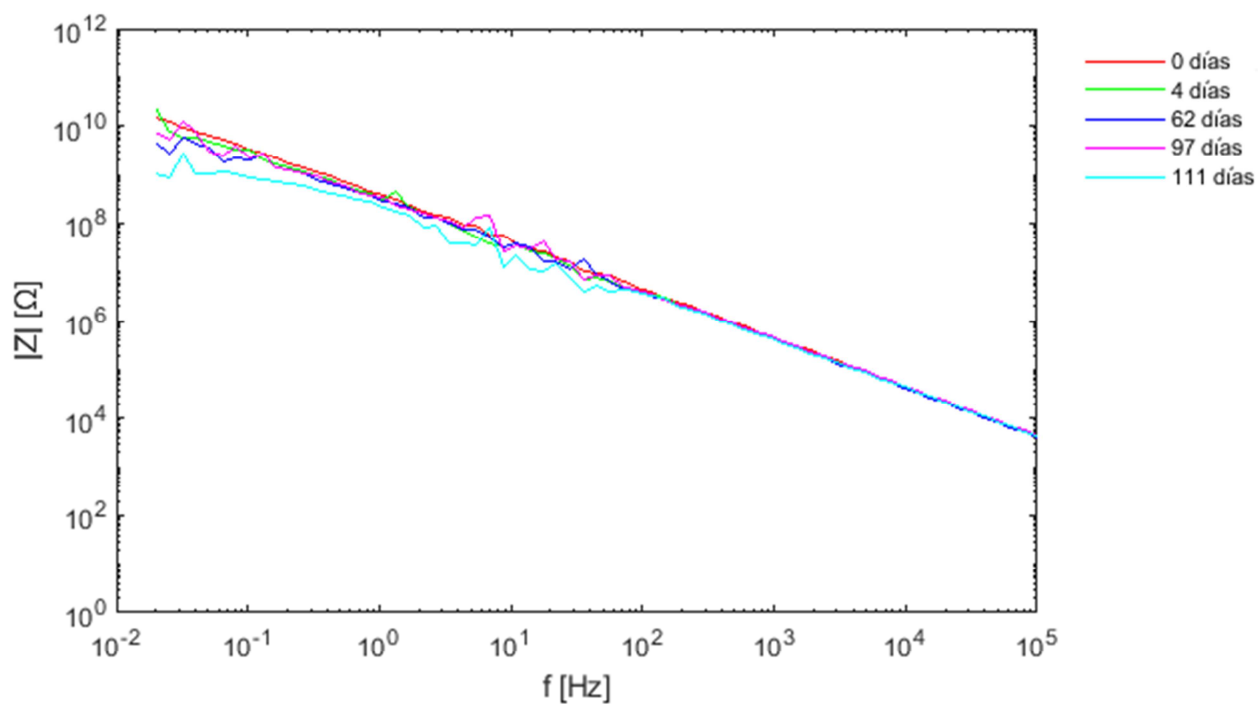
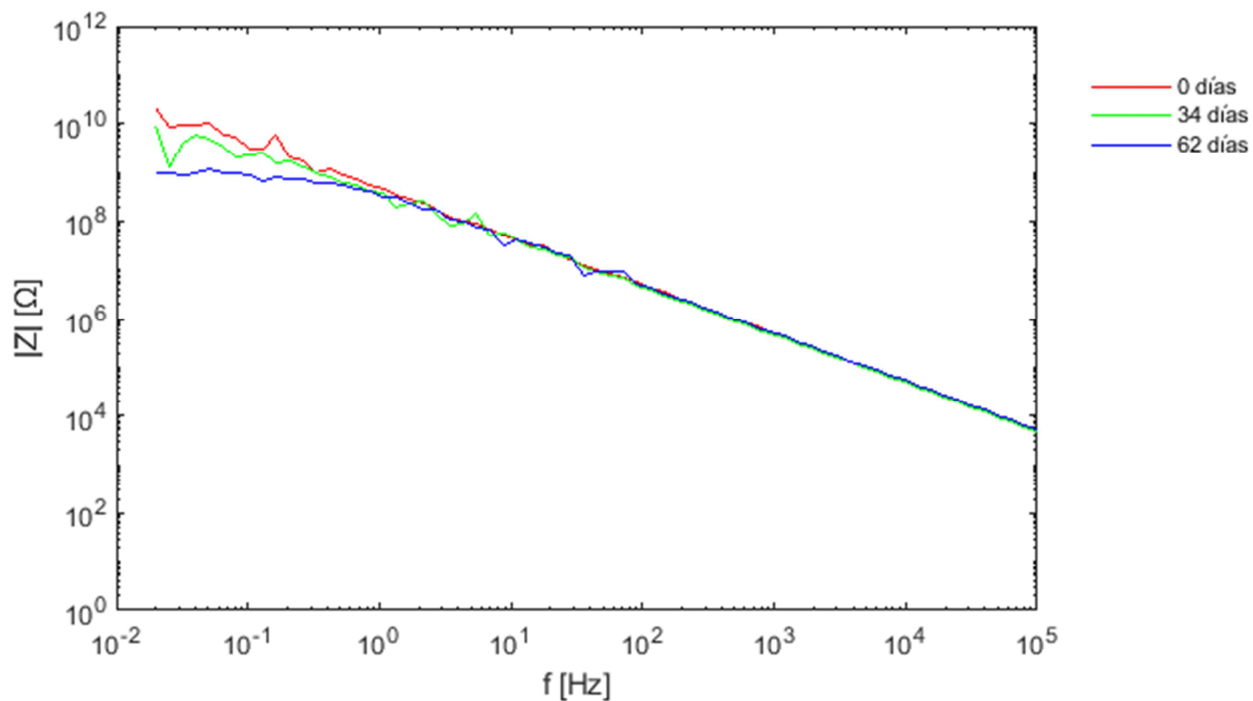
En las siguientes imágenes se muestran los gráficos de Bode del módulo de la impedancia frente a la frecuencia de los resultados EIS obtenidos de los ensayos de inmersión alterna en combinación con el ensayo en cámara UV.

En esta fase se ha realizado una medida semanal de todas las probetas ensayadas. A pesar de que se han tomado más medidas, sólo se muestra un número representativo de curvas, ya que las medidas intermedias no aportan información importante y esto permite una mejor visualización de los datos. Las probetas se han ido retirando del ensayo a medida que su recubrimiento ha ido fallando y esto ha imposibilitado la toma de medidas EIS.

Además de los resultados de EIS, también se muestran en tablas, las imágenes de las probetas al principio y al ser retiradas del ensayo.

Muestra REF

La probeta REF2 falló a los 125 días de ensayo, la REF3 a los 69 días y la REF4 a los 125 días.

Figura 40. Gráfico de Bode ($|Z|$ vs. f) para REF2.Figura 41. Gráfico de Bode ($|Z|$ vs. f) para REF3.

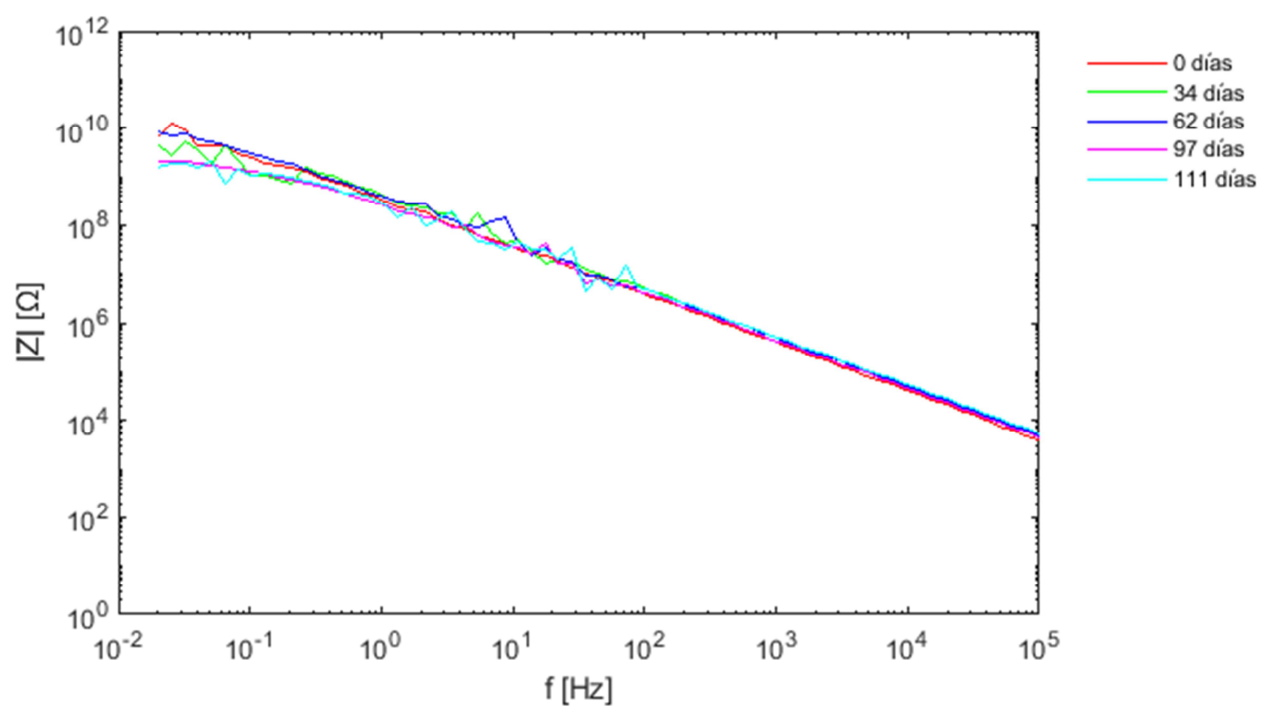
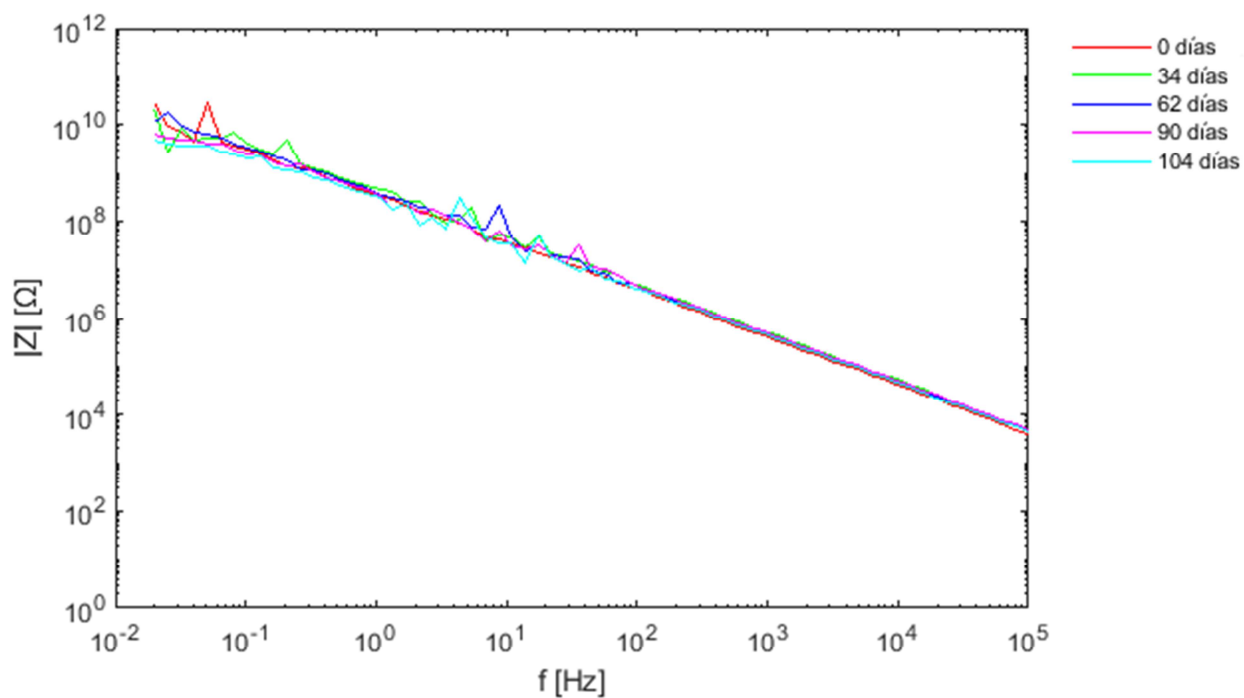
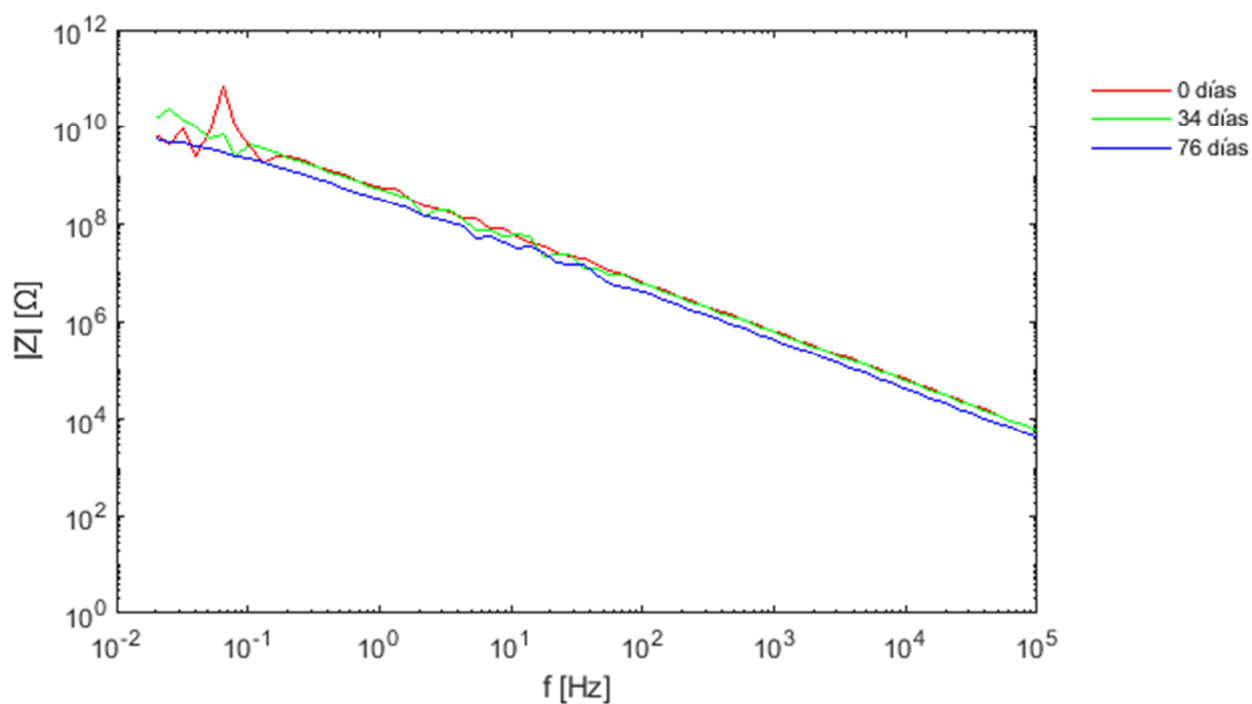
Figura 42. Gráfico de Bode ($|Z|$ vs. f) para REF4.



Tabla 15. Fotos muestra REF al inicio y fin del ensayo.

**Muestra NA**

La probeta NA2 falló a los 111 días, la NA3 a los 83 días, y la NA4 sigue en el ensayo actualmente.

Figura 43. Gráfico de Bode ($|Z|$ vs. f) para NA2.Figura 44. Gráfico de Bode ($|Z|$ vs. f) para NA3.

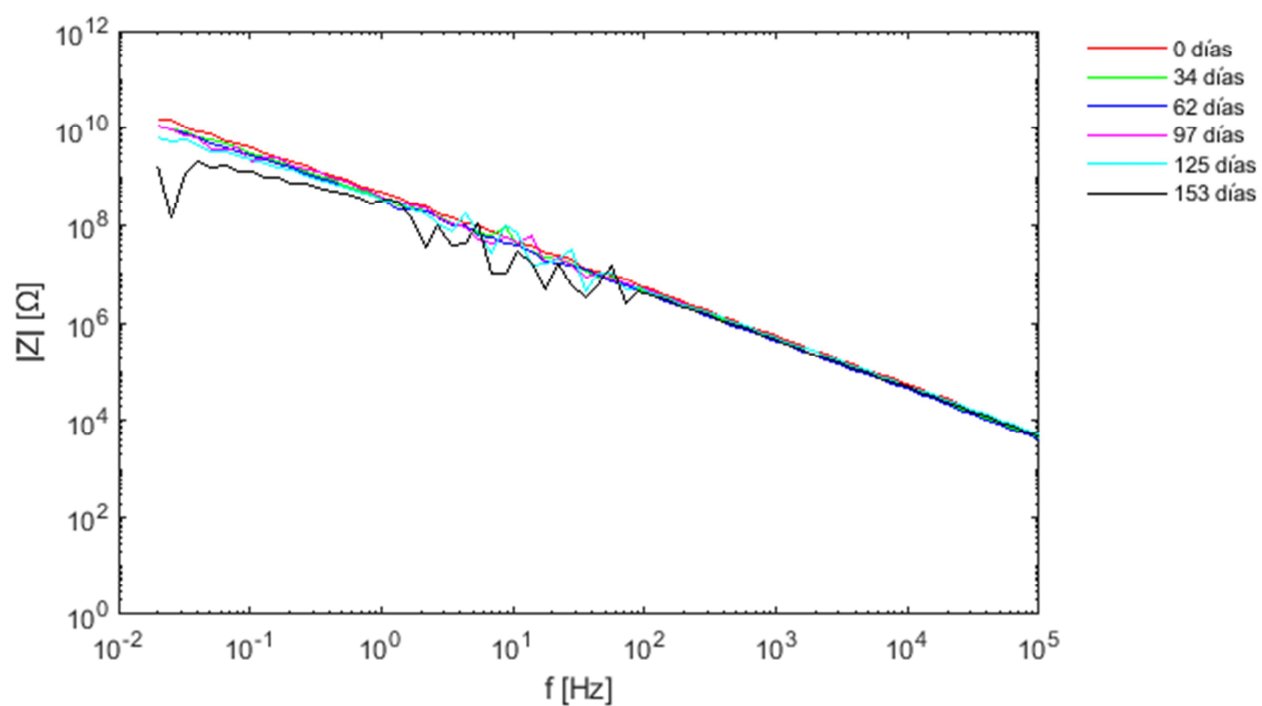


Figura 45. Gráfico de Bode ($|Z|$ vs. f) para NA4.

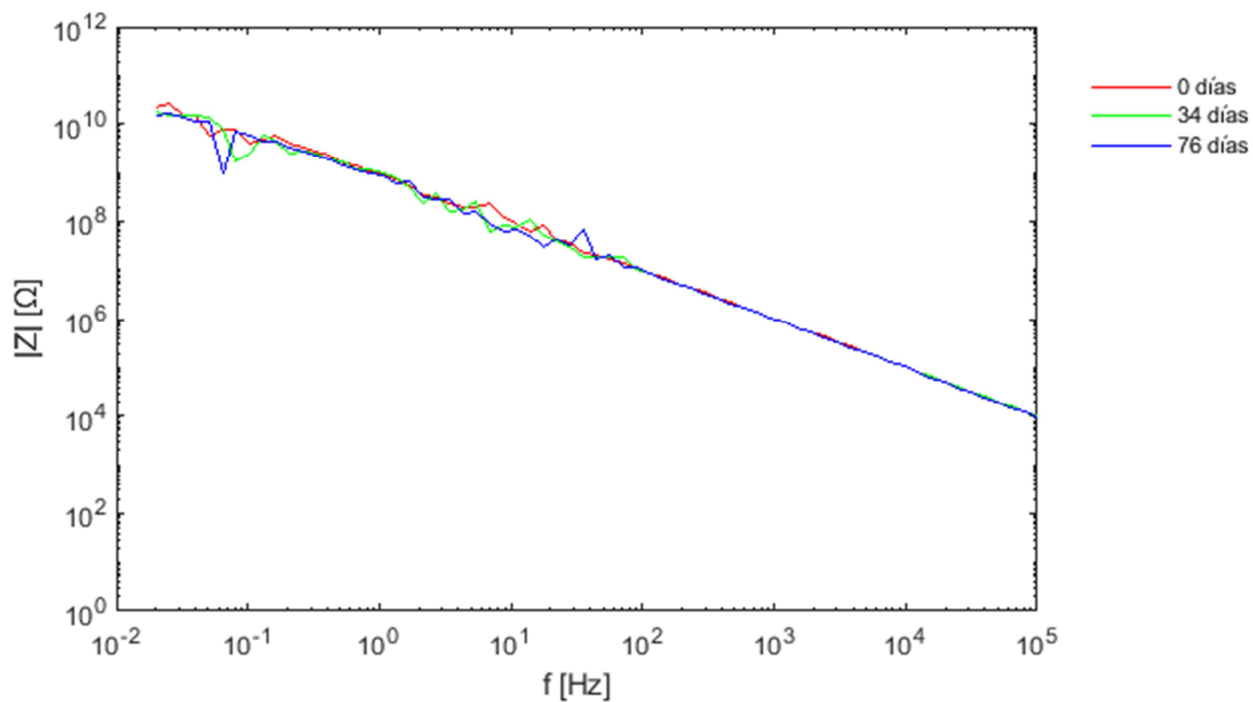
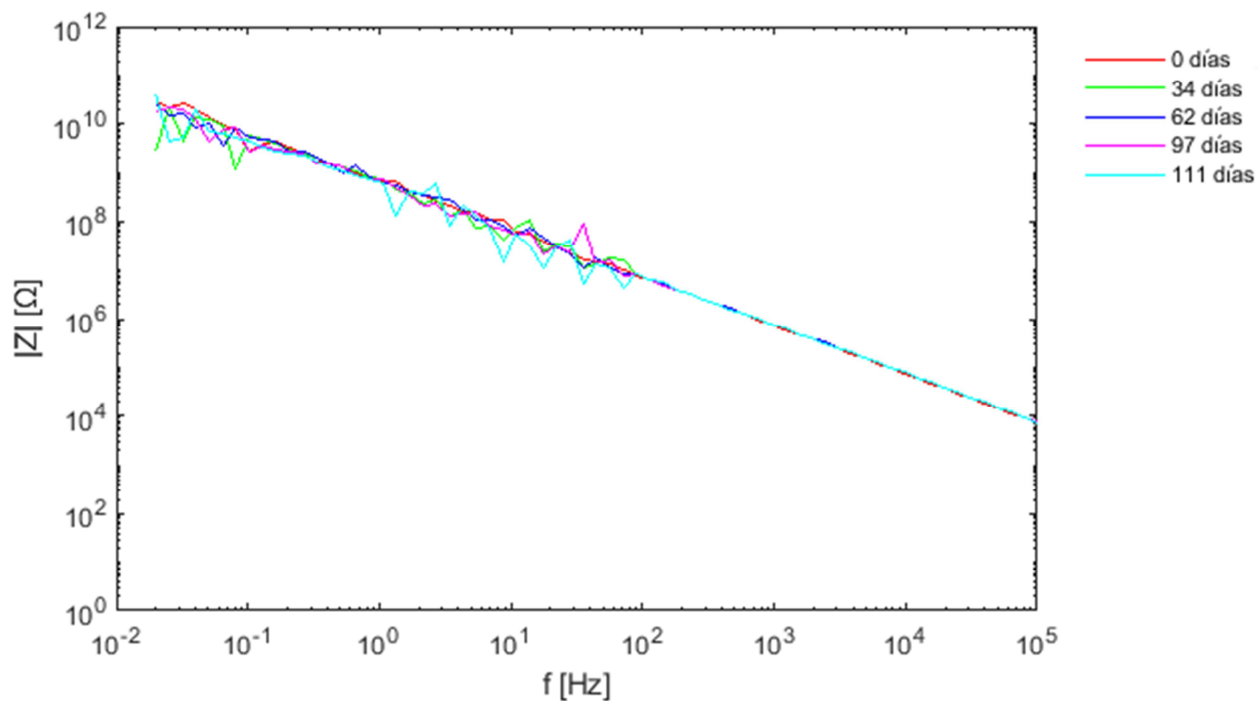


Tabla 16. Fotos muestra NA al inicio y fin del ensayo.

NA2	NA3	NA4

Muestra ZNA

La probeta ZNA2 falló a los 83 días, la ZNA3 a los 118 días, y la ZNA4 a los 69 días.

Figura 46. Gráfico de Bode ($|Z|$ vs. f) para ZNA2.Figura 47. Gráfico de Bode ($|Z|$ vs. f) para ZNA3.

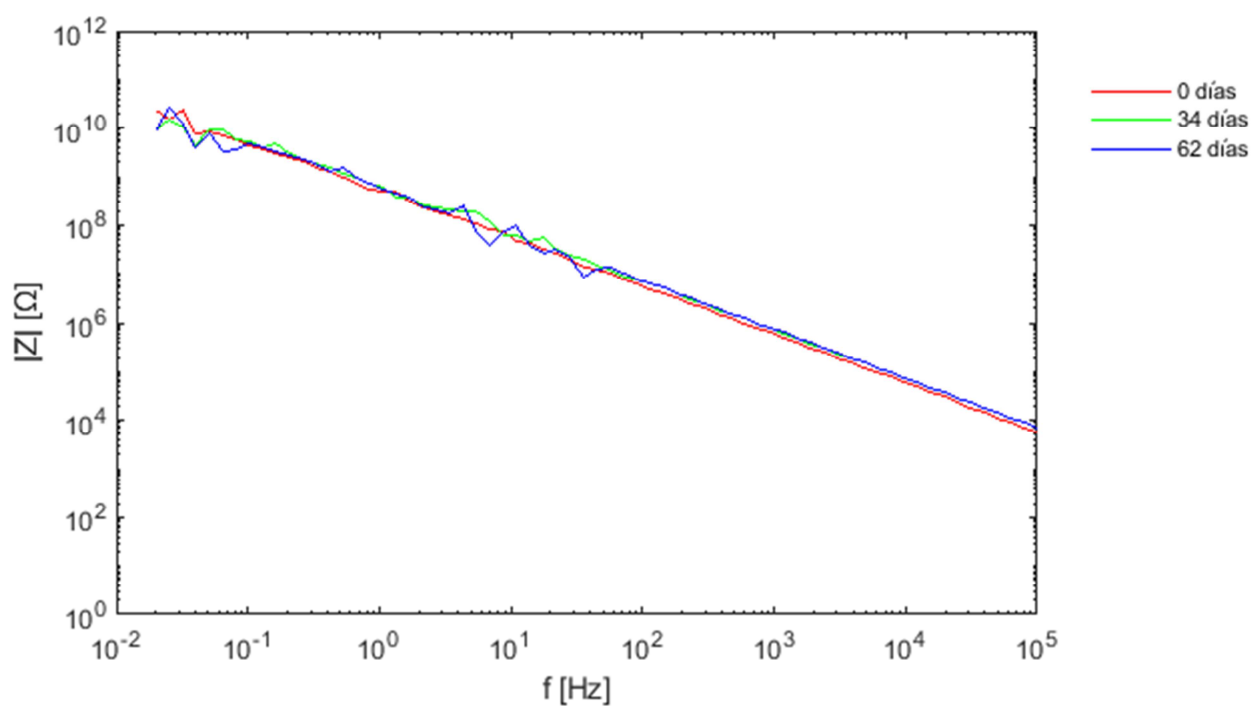


Figura 48. Gráfico de Bode ($|Z|$ vs. f) para ZNA4.



Tabla 17. Fotos muestra ZNA al inicio y fin del ensayo.

ZNA2	ZNA3	ZNA4
		
		



4.2.1.1 Análisis de resultados del ensayo de inmersión alterna + cámara UV

En esta fase el sellado de probetas ha sido mucho más adecuado que en la primera. La mayoría de las probetas ha aguantado mucho más tiempo que las de la primera fase.

Para poder realizar las medidas en las probetas hay que conectar un electrodo directamente al sustrato, como se puede apreciar bien en las imágenes de las probetas antes de empezar el ensayo. Esta zona era tapada con cinta cuando las probetas se volvían a introducir a los ensayos después de realizar las medidas EIS. Al cabo de aproximadamente un mes, varias probetas empezaron a fallar por este punto, y el fallo del recubrimiento, como en la primera fase viene dado por el crecimiento de defectos que no tienen nada que ver con la calidad del recubrimiento.

La escasa adherencia de los recubrimientos sigue suponiendo un obstáculo para estudiar el efecto barrera de estos, aunque esta vez, al haberse realizado un mejor sellado de bordes, el avance de los defectos era mucho más lento que en la primera fase y permitió un mejor estudio del efecto barrera de cada recubrimiento.

En lo referente al estudio electroquímico de las muestras, en esta fase se han utilizado los mismos criterios que en la anterior.

Si nos fijamos únicamente en los resultados de las medidas EIS e ignoramos las probetas que han ido fallando por crecimiento de defectos en el sellado de bordes o en la zona de medida, se puede observar que:

- El recubrimiento de las muestras REF ha ido decreciendo su impedancia con el tiempo, aunque todas ellas fallaron por crecimiento de defectos antes de que su capacidad de efecto barrera se viese muy afectada.
- El recubrimiento de las muestras NA ha ido decreciendo su impedancia con el tiempo, aunque en menor medida que las muestras REF, nuevamente todas



ellas fallaron por crecimiento de defectos antes de que su capacidad de efecto barrera se viese muy afectada.

- El recubrimiento de las muestras ZNA ha mantenido su impedancia con el tiempo, antes de que fallaran por crecimiento de defectos, todas conservaban su impedancia inicial, lo cual quiere decir que el efecto barrera de estas muestras es muy bueno.

4.2.2 Niebla salina

Este ensayo se inició el día 14/01/2019 y ha tenido una duración total de 29 días.

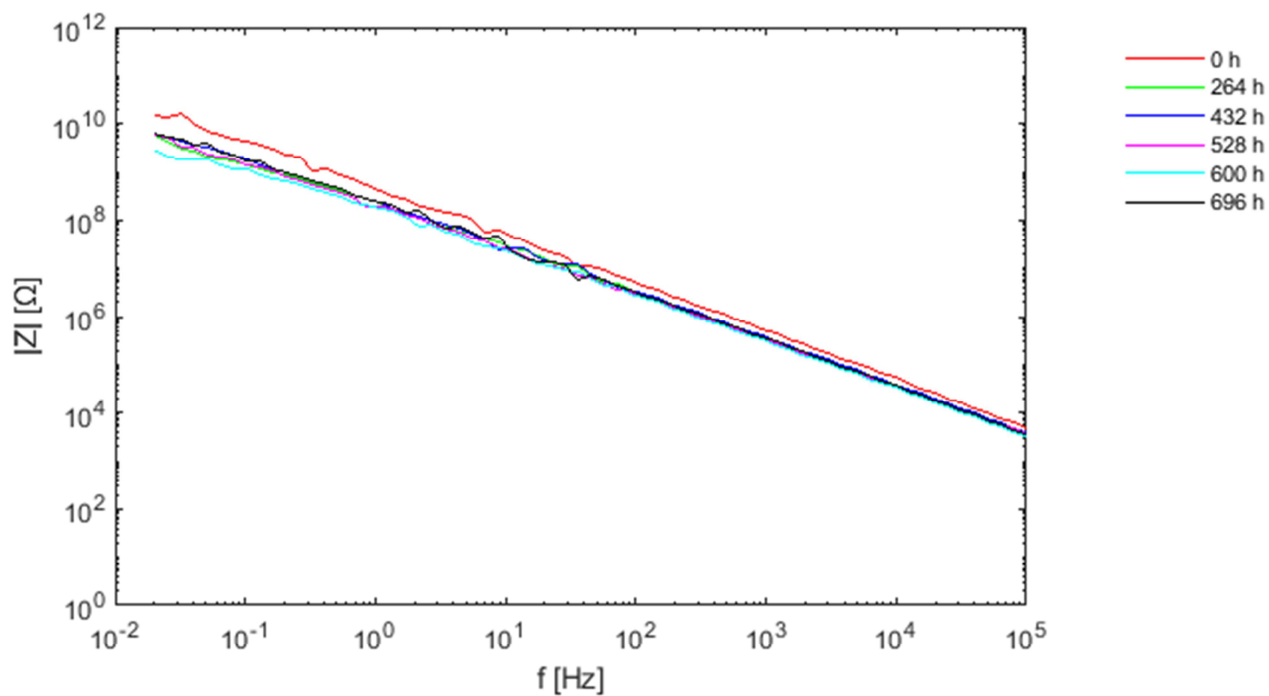
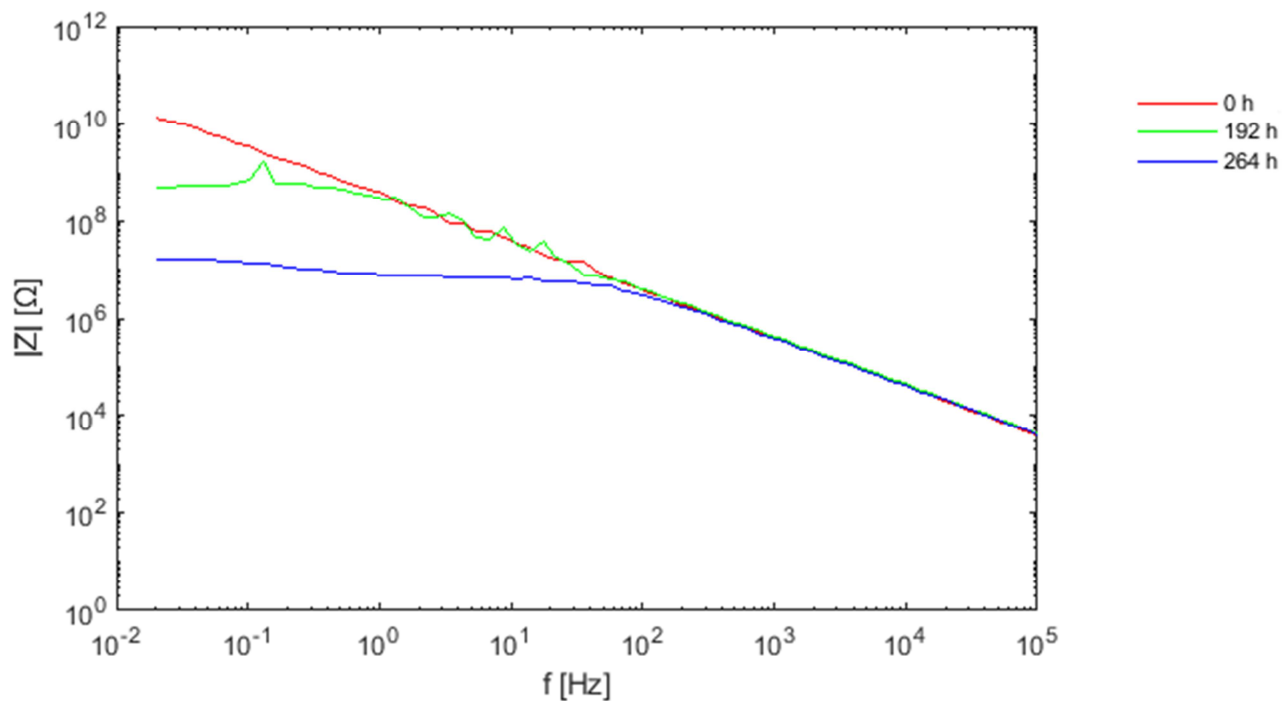
En las siguientes imágenes se muestran los gráficos de Bode del módulo de la impedancia frente a la frecuencia de los resultados EIS obtenidos de los ensayos en cámara de niebla salina.

Se han tomado medidas EIS de las probetas una vez a la semana; también se han tomado medidas en algunas de las paradas que se han hecho para rellenar el tanque y revisar las probetas. A pesar de que se han tomado más medidas, sólo se muestra un número representativo de curvas, ya que las medidas intermedias no aportan información importante y esto permite una mejor visualización de los datos. Las probetas se han ido retirando del ensayo a medida que su recubrimiento ha ido fallando y esto ha imposibilitado la toma de medidas EIS.

Además de los resultados de EIS, también se muestran en tablas, las imágenes de las probetas al principio y al ser retiradas del ensayo.

Muestra REF

La probeta REF5 duró hasta el final del ensayo, la REF6 falló a los 18 días y la REF7 a los 22 días.

Figura 49. Gráfico de Bode ($|Z|$ vs. f) para REF5.Figura 50. Gráfico de Bode ($|Z|$ vs. f) para REF6.

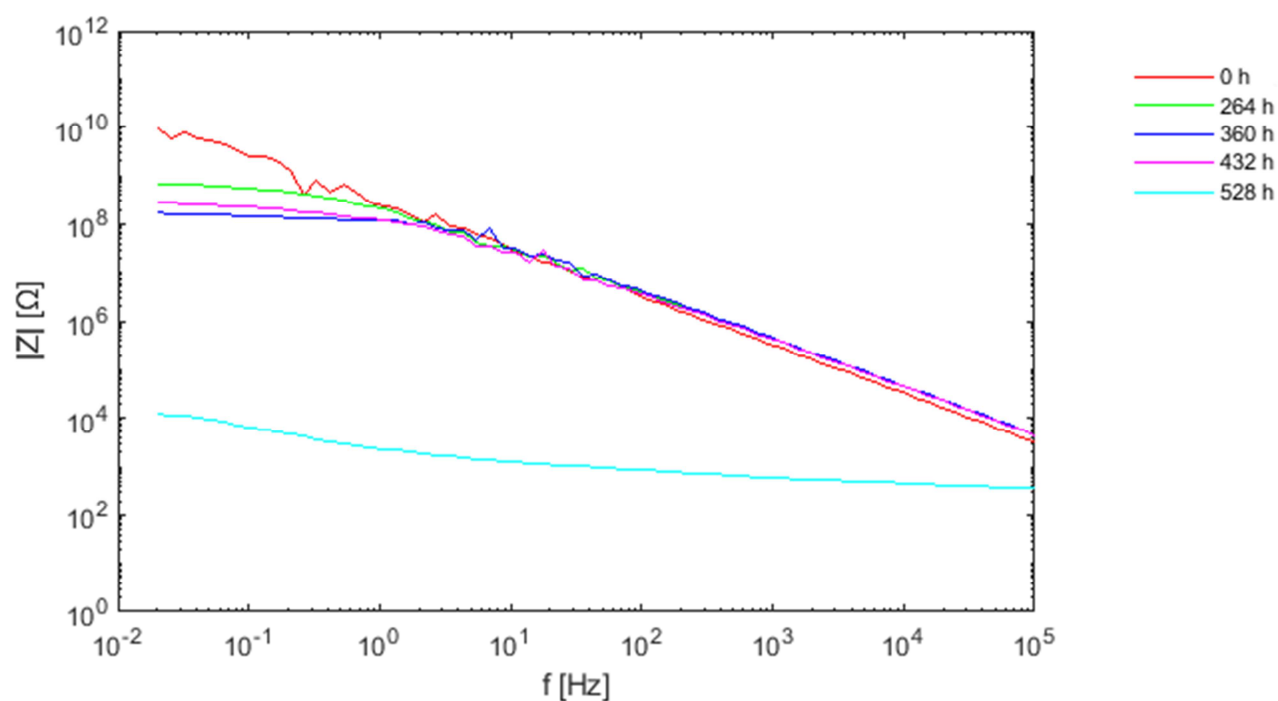


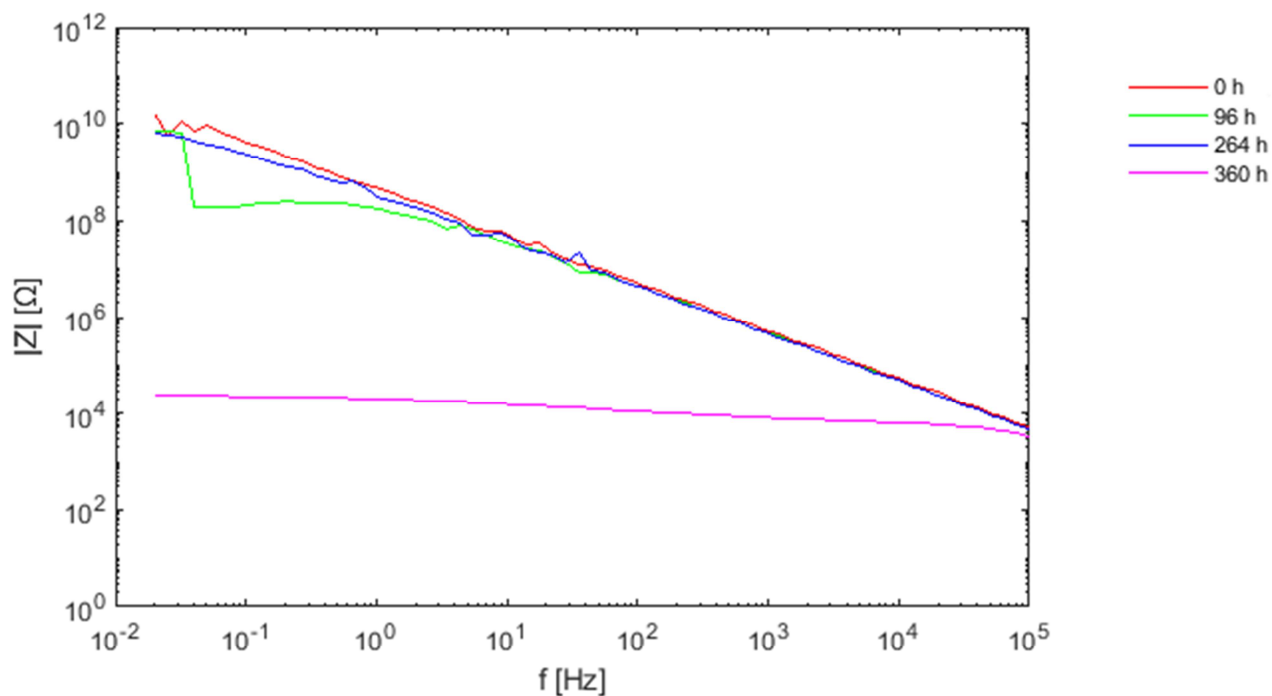
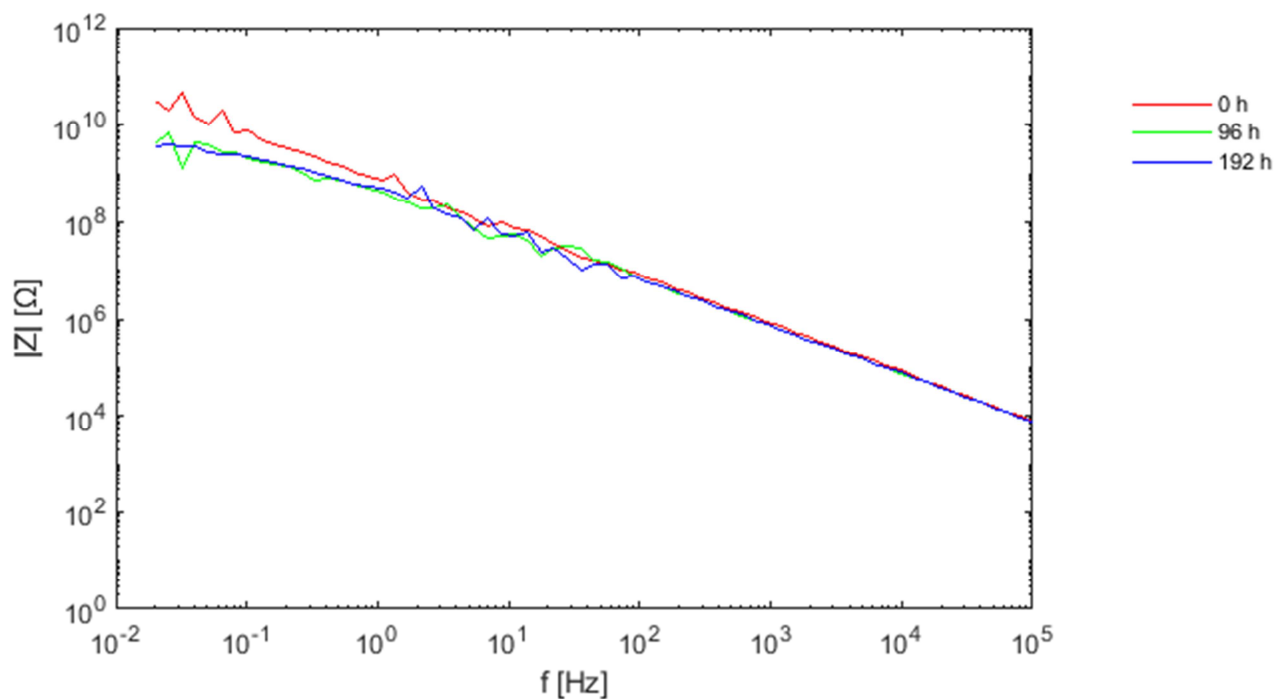
Figura 51. Gráfico de Bode ($|Z|$ vs. f) para REF7.



Tabla 18. Fotos muestra REF al inicio y fin del ensayo.

**Muestra NA**

La probeta NA5 falló a los 18 días de ensayo, la NA6 a los 11 días y la NA7 a los 22 días.

Figura 52. Gráfico de Bode ($|Z|$ vs. f) para NA5.Figura 53. Gráfico de Bode ($|Z|$ vs. f) para NA6.

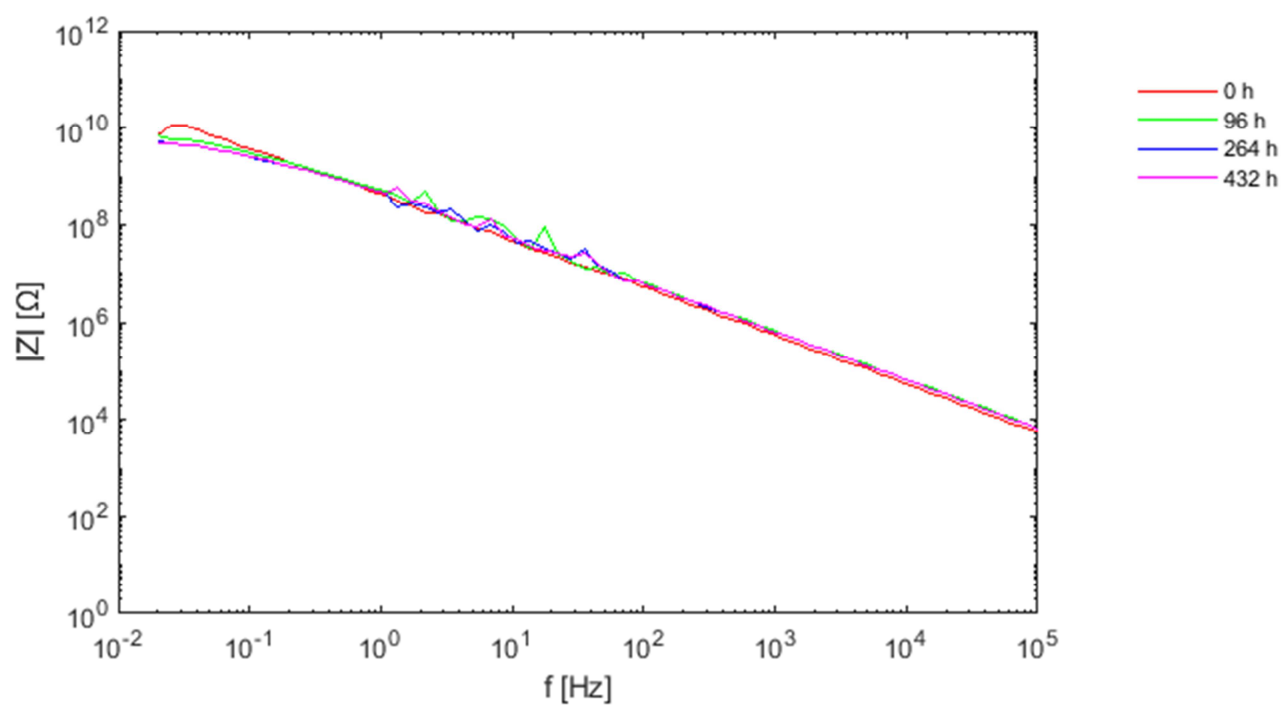


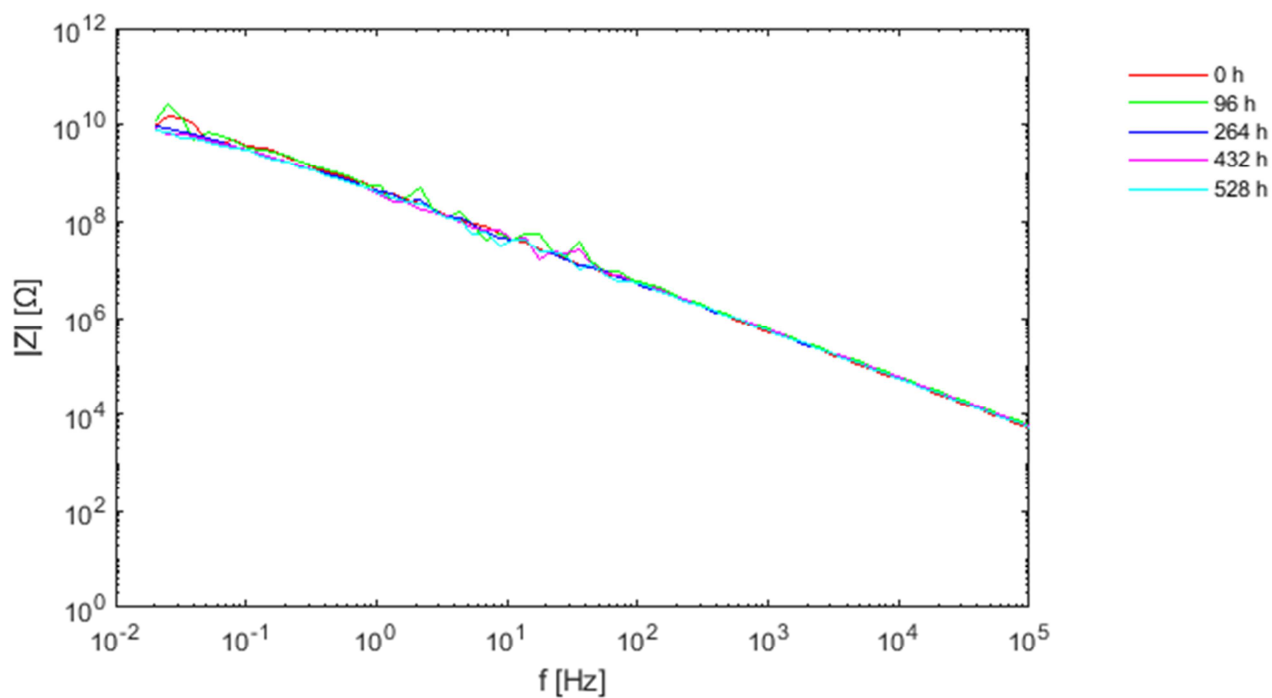
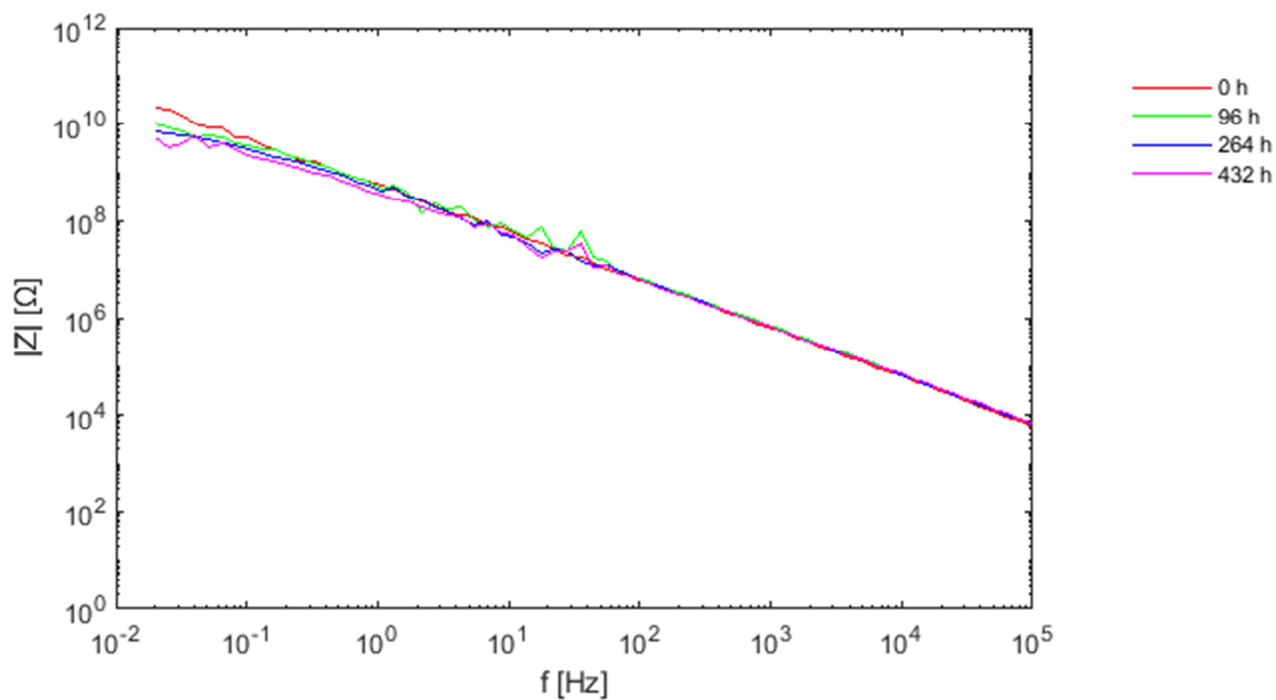
Figura 54. Gráfico de Bode ($|Z|$ vs. f) para NA7.



Tabla 19. Fotos muestra NA al inicio y fin del ensayo.

**Muestra ZNA**

La probeta ZNA5 falló a los 29 días de ensayo, la ZNA6 a los 18 días y la ZNA7 a los 18 días.

Figura 55. Gráfico de Bode ($|Z|$ vs. f) para ZNA5.Figura 56. Gráfico de Bode ($|Z|$ vs. f) para ZNA6.

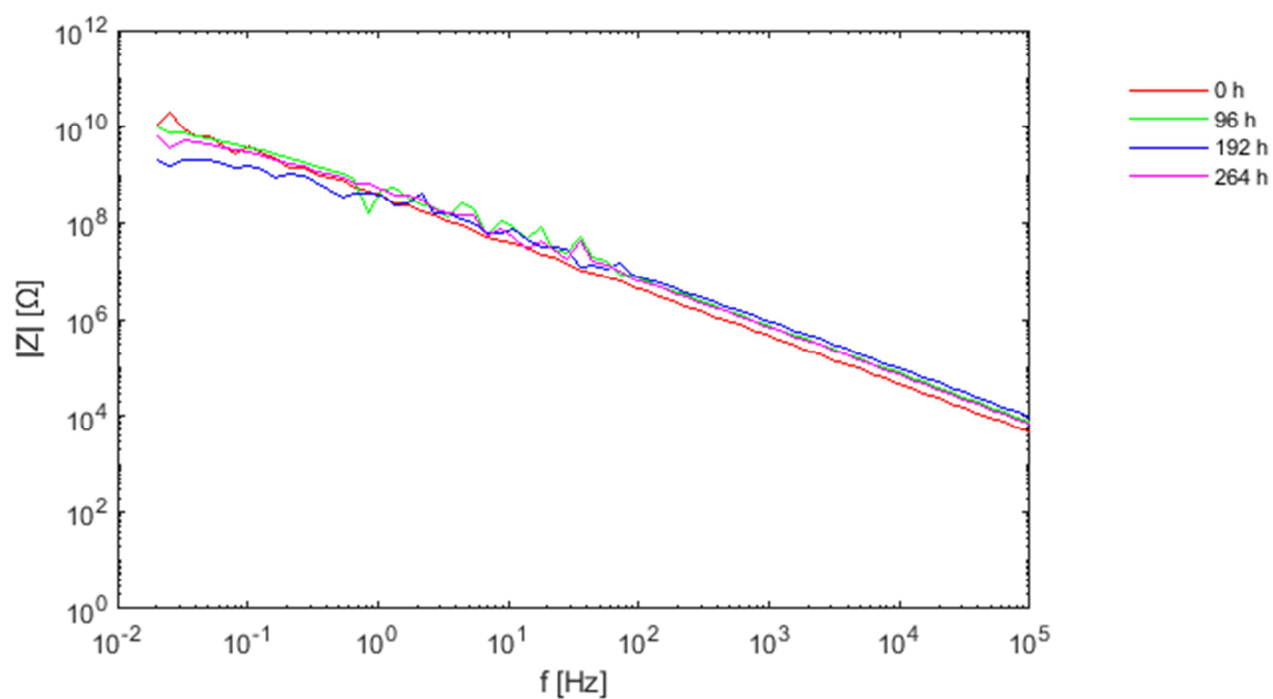


Figura 57. Gráfico de Bode ($|Z|$ vs. f) para ZNA7.



Tabla 20. Fotos muestra ZNA al inicio y fin del ensayo.

ZNA5	ZNA6	ZNA7



4.2.2.1 Análisis de resultados del ensayo de niebla salina

Nuevamente, la mayoría de las probetas fallaron debido al crecimiento de defectos originados en la zona del recubrimiento en la que se hace la conexión del electrodo de trabajo.

A pesar de esto, los datos obtenidos en este ensayo aportan algo más de información, ya que, al tratarse de un ensayo mucho más agresivo, los recubrimientos se degradaron más antes de que empezaran a presentarse defectos en esta zona.

Si nos fijamos únicamente en los resultados de las medidas EIS e ignoramos las probetas que han ido fallando por crecimiento de defectos en el sellado de bordes o en la zona de medida, se puede observar que:

- La impedancia del recubrimiento de las muestras REF ha decrecido más que las de las demás muestras y en mayor medida que en ensayo de inmersión alterna y en cámara UV. Las probetas REF6 y REF7 fallaron por crecimiento de defectos antes de que su capacidad de efecto barrera se viese muy afectada.
- El recubrimiento de las muestras NA ha ido decreciendo su impedancia con el tiempo, aunque en menor medida que las muestras REF. El gran salto en la impedancia de la muestra NA5 se debe al crecimiento de defectos, y al igual que las otras dos, su recubrimiento falló por este motivo.
- El recubrimiento de las muestras ZNA nuevamente ha mantenido su impedancia con el tiempo, aunque en este caso sí han mostrado un ligero descenso en su impedancia, éste es muy pequeño en comparación con las otras dos muestras.



4.2.3 Técnica electroquímica acelerada

En este apartado se muestran los gráficos de Bode del módulo de la impedancia frente a la frecuencia de los resultados de todos los ensayos ACET que se han realizado. En el caso del ensayo ACET no se fotografiaron las probetas, ya este tipo de ensayo no permite obtener información de valor de forma visual. A continuación, se presentan por separado los resultados obtenidos en cada grupo de ensayos ACET.

4.2.3.1 Sin niebla salina

Estos ensayos ACET se han realizado en dos probetas por muestra en probetas nuevas sin ningún tipo de exposición.

Muestra REF

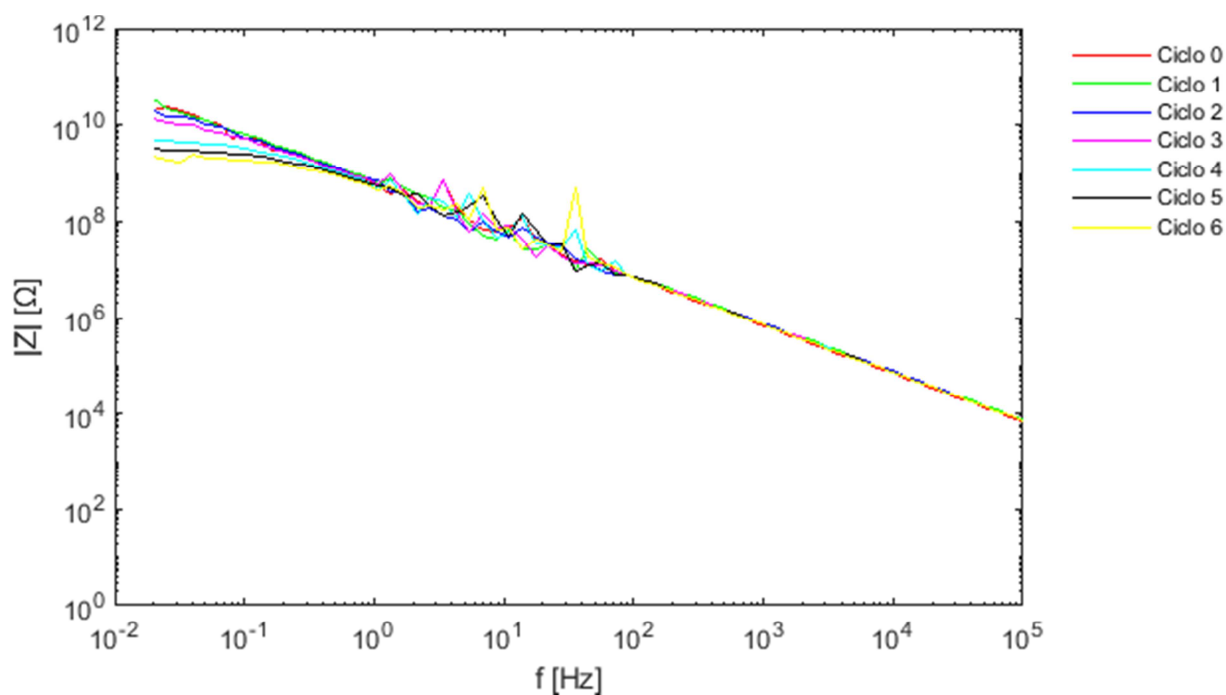
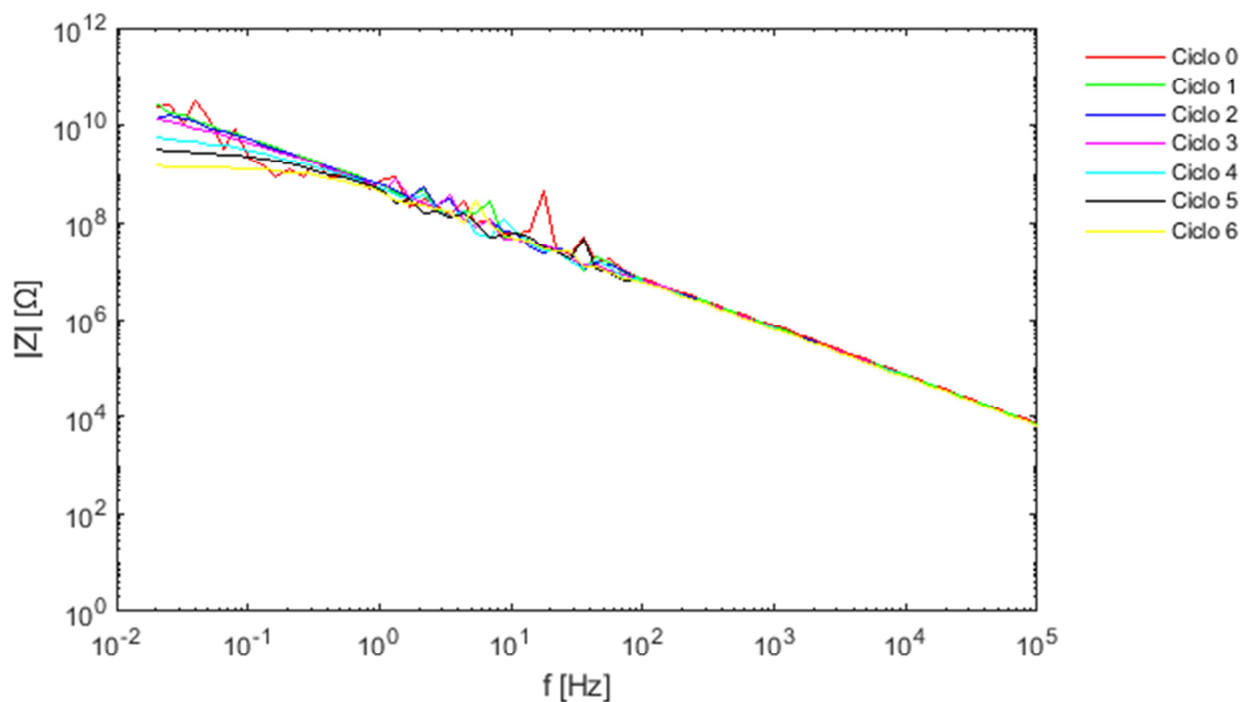
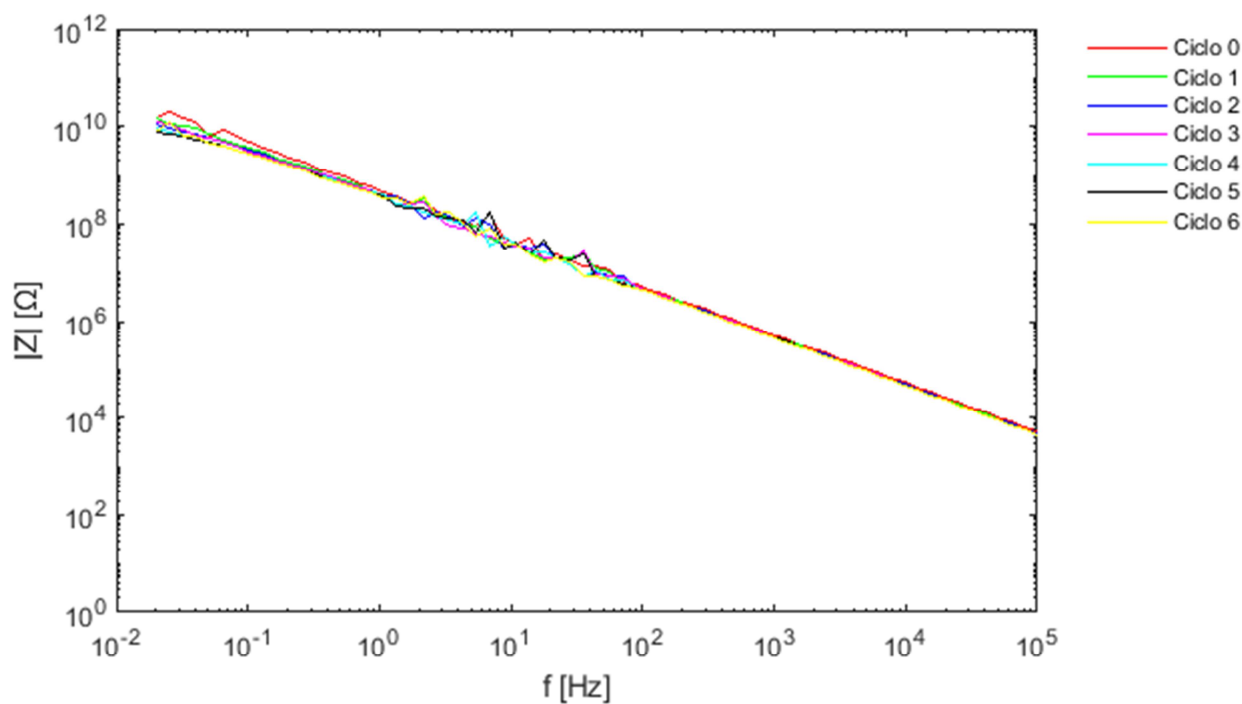
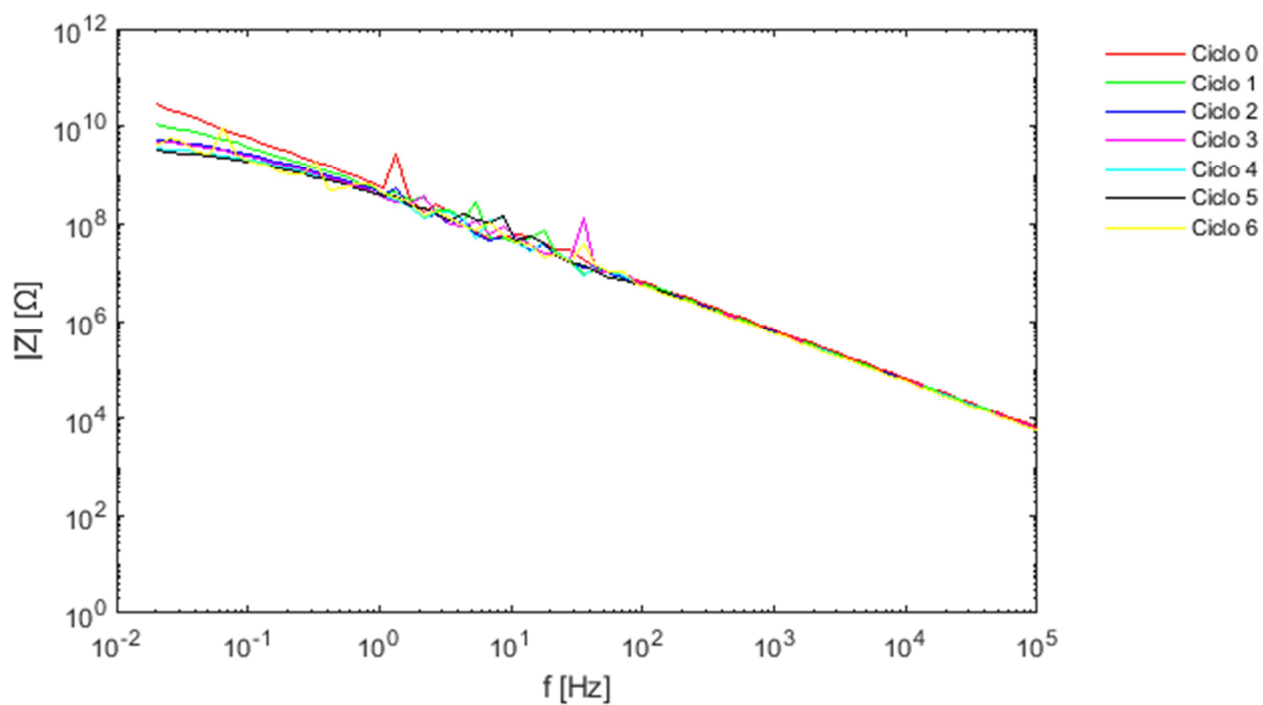
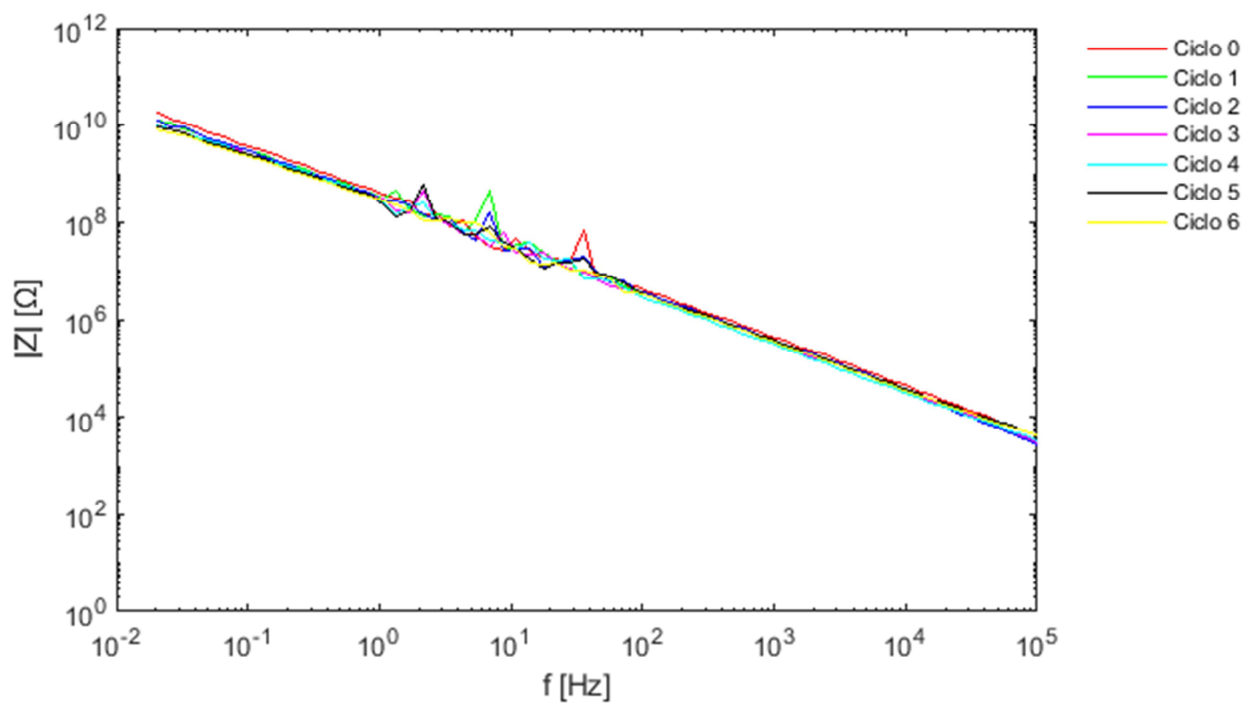


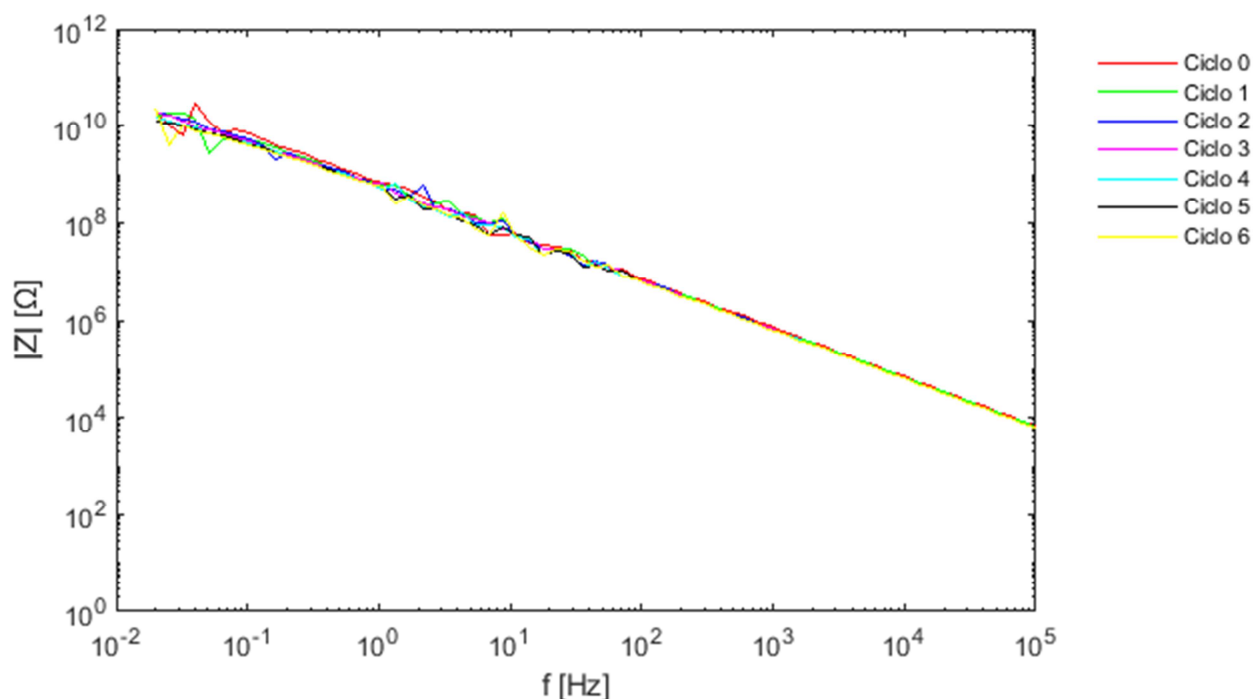
Figura 58. Gráfico de Bode ($|Z|$ vs. f) para REF8.

Figura 59. Gráfico de Bode ($|Z|$ vs. f) para REF9.**Muestra NA**Figura 60. Gráfico de Bode ($|Z|$ vs. f) para NA8.

Figura 61. Gráfico de Bode ($|Z|$ vs. f) para NA9.

Muestra ZNA

Figura 62. Gráfico de Bode ($|Z|$ vs. f) para ZNA8.

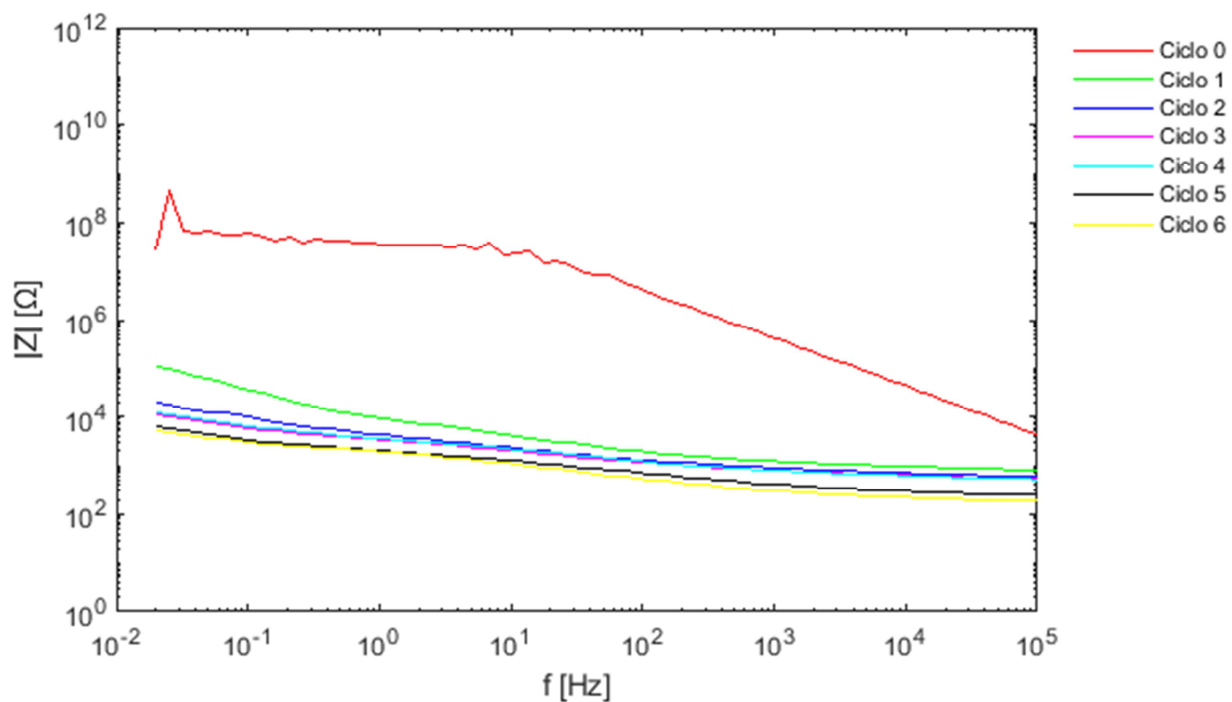
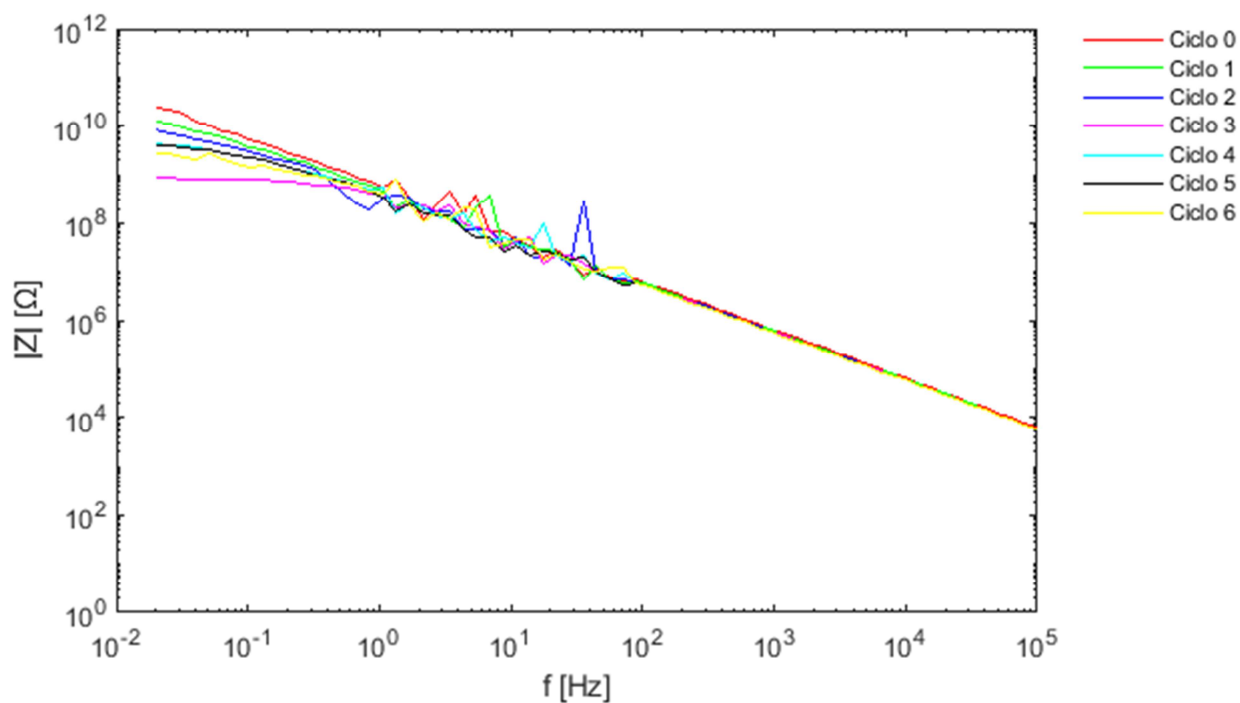
Figura 63. Gráfico de Bode ($|Z|$ vs. f) para ZNA9.

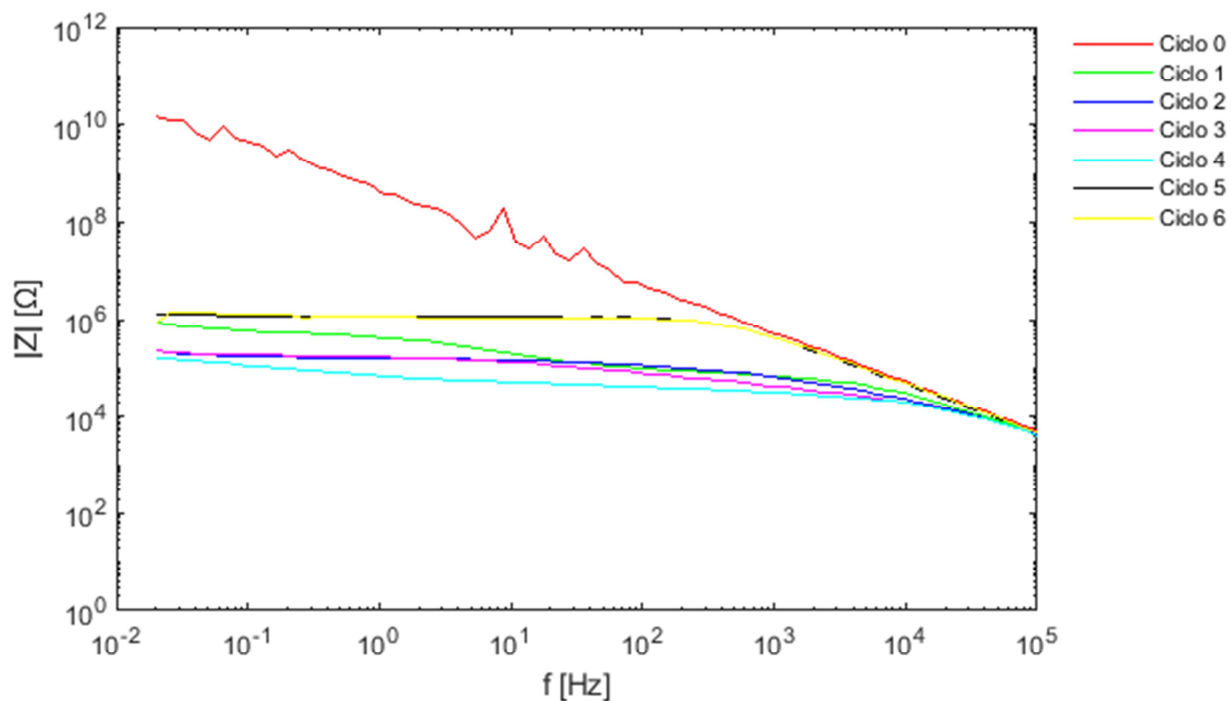
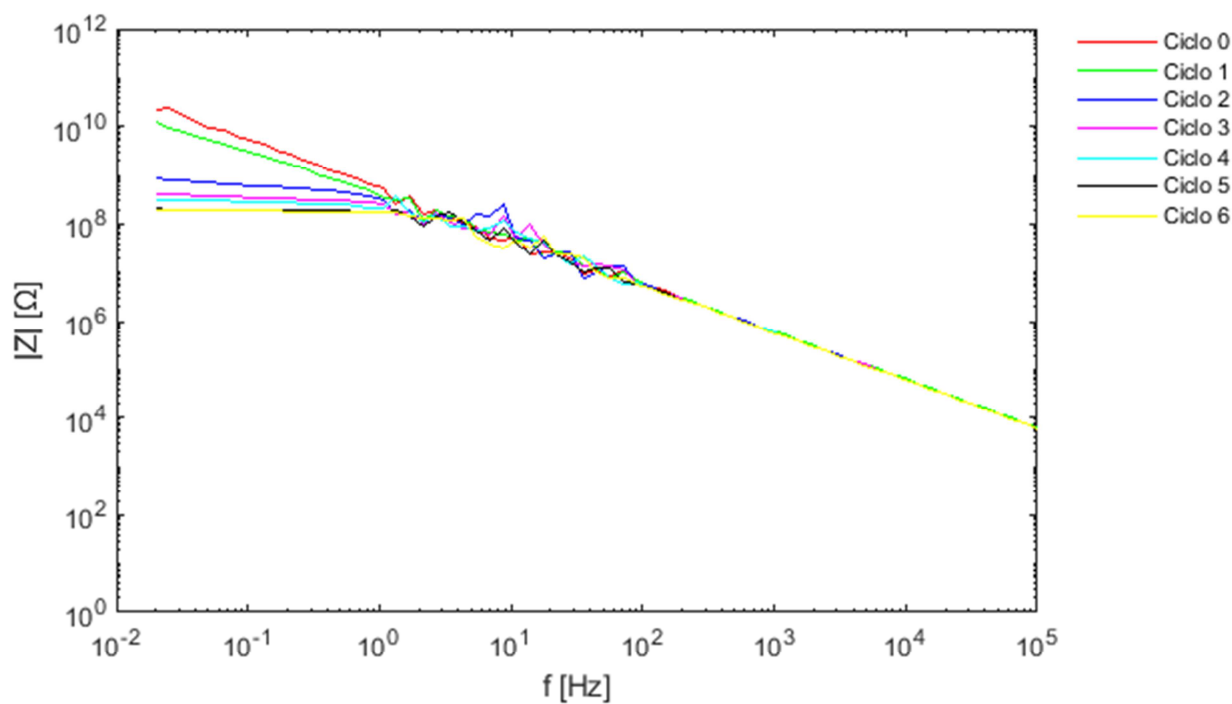
4.2.3.2 Con 240 horas de Niebla salina

Estos ensayos ACET se han realizado en dos probetas por muestra en probetas que habían sido expuestas a niebla salina durante 240 horas.

Muestra REF

En el caso de la probeta REF 10 (Figura 64), se puede observar que el recubrimiento ya se había degradado por el efecto de la niebla salina antes de realizar el ACET.

Figura 64. Gráfico de Bode ($|Z|$ vs. f) para REF10Figura 65. Gráfico de Bode ($|Z|$ vs. f) para REF11.

**Muestra NA**Figura 66. Gráfico de Bode ($|Z|$ vs. f) para NA10.Figura 67. Gráfico de Bode ($|Z|$ vs. f) para NA11.



Muestra ZNA

En el caso de las gráficas del ensayo ACET de la probeta ZNA11 (Figura 69), sólo son válidos los 5 primeros ciclos, ya que, durante el último ciclo de medida, el recubrimiento de la probeta se rompió por causas ajenas al ensayo.

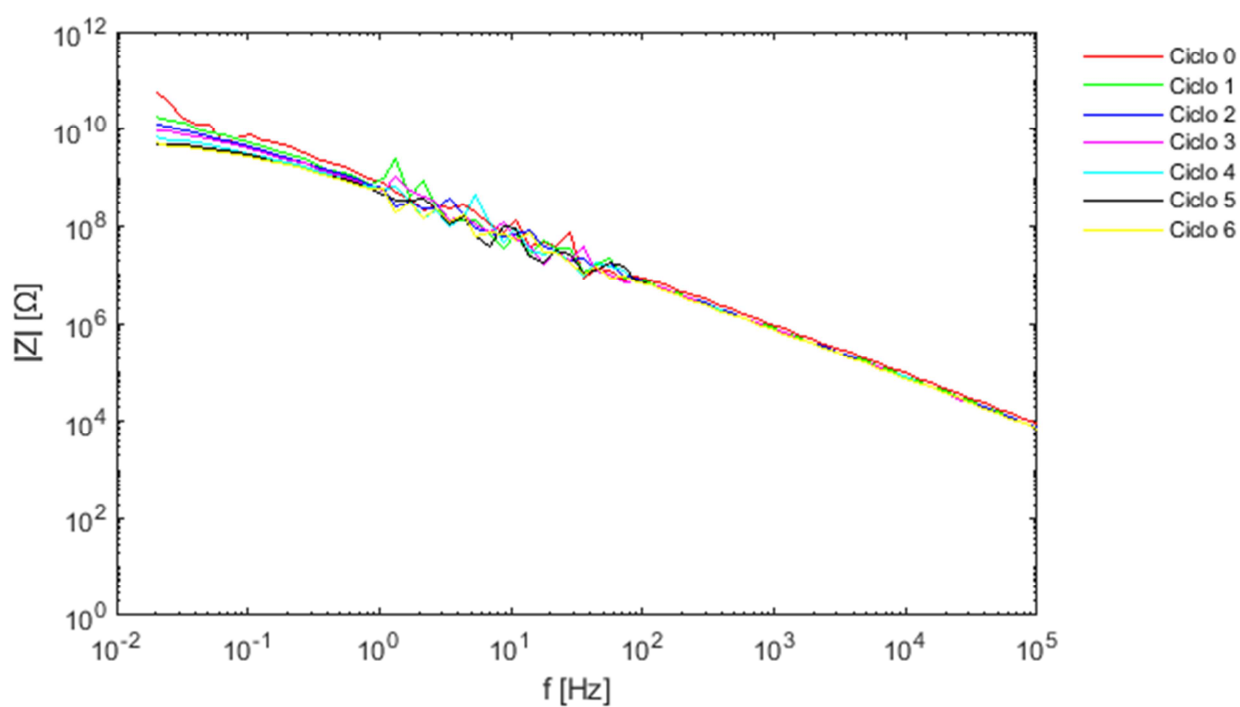
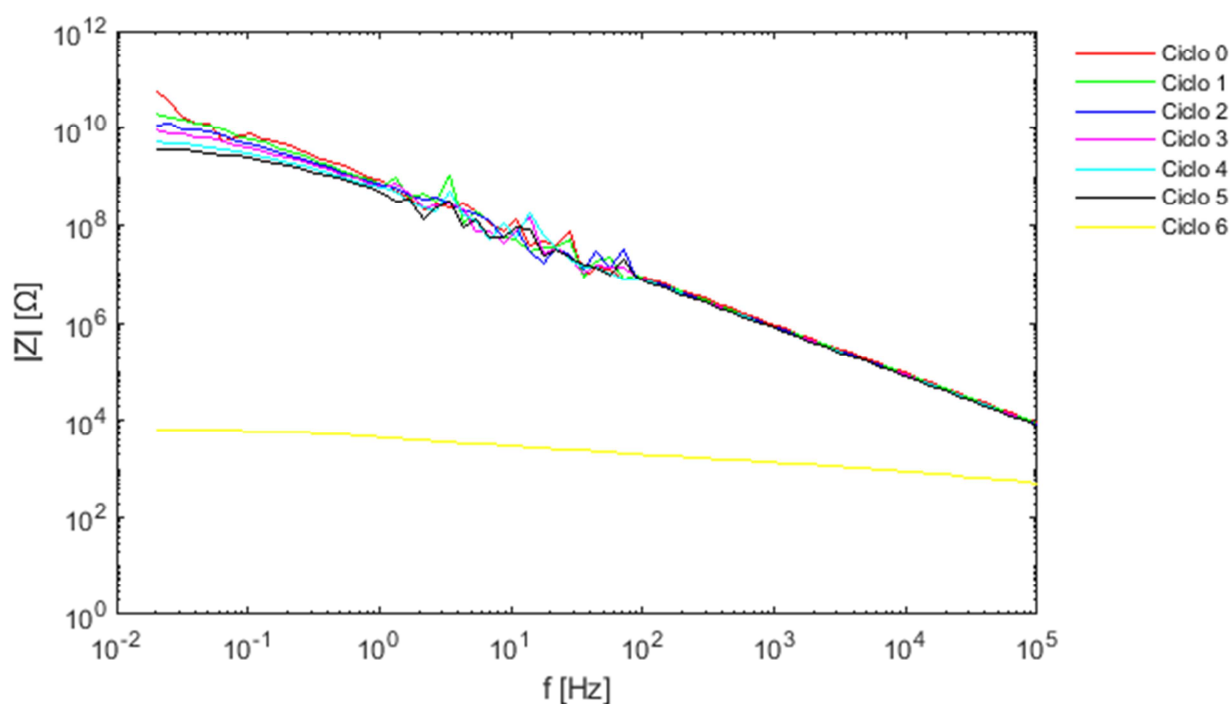


Figura 68. Gráfico de Bode ($|Z|$ vs. f) para ZNA10.

Figura 69. Gráfico de Bode ($|Z|$ vs. f) para ZNA11.

4.2.3.3 Con 480 horas de Niebla salina (480 horas)

En el caso de los ensayos ACET a probetas expuestas a niebla salina durante 480 horas, solo se ha realizado un ACET por muestra debido al número de probetas del que se disponía.

Muestra REF

En las gráficas del ACET de la probeta REF12 (Figura 70), se puede observar que la probeta ya se encontraba algo degradada antes de realizar el ACET, sin embargo, el ensayo ACET no le ha causado ningún daño a la probeta. Esto se debe a que no ha pasado el suficiente tiempo como para que el agua entre en la interfase entre



recubrimiento y sustrato y el ensayo ACET no ha funcionado bien. El ensayo no se pudo repetir por falta de probetas nuevas.

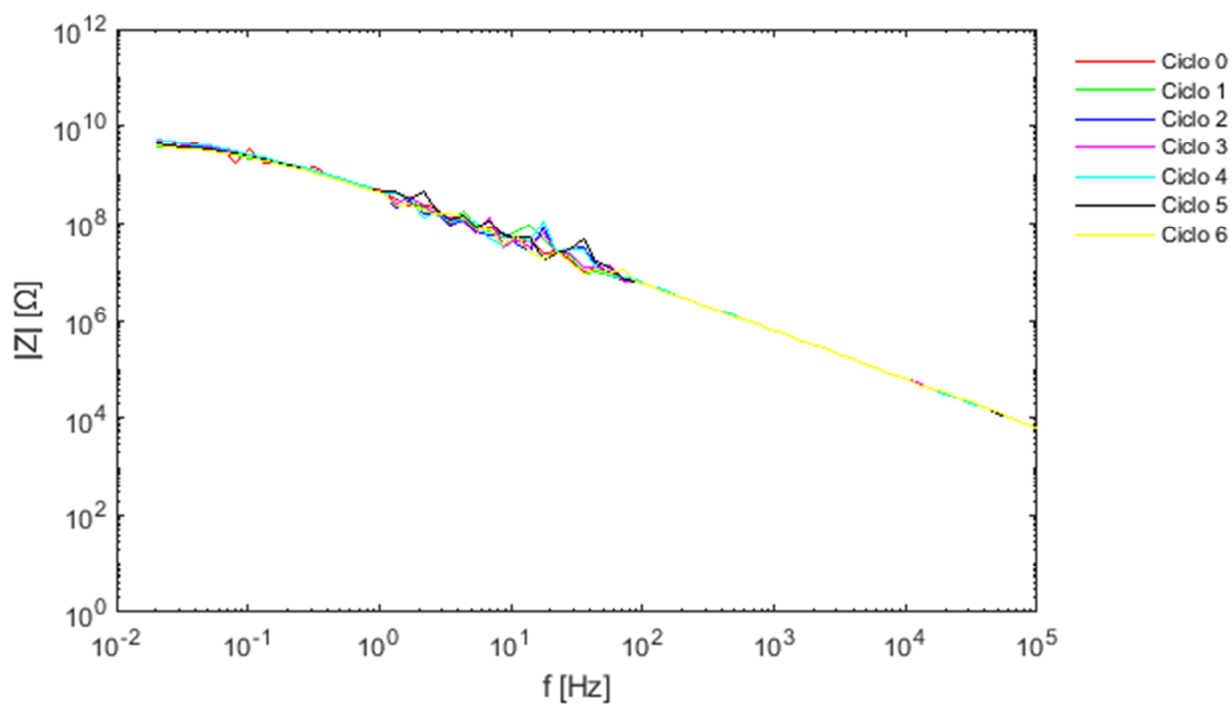
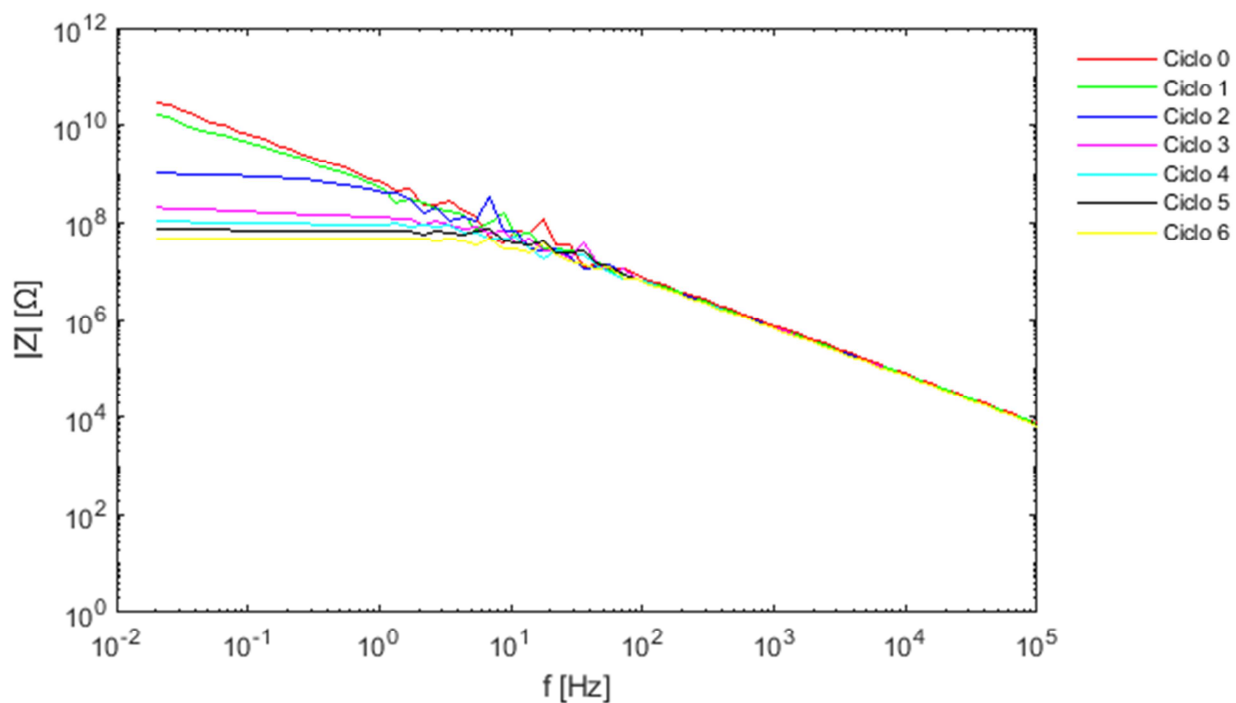
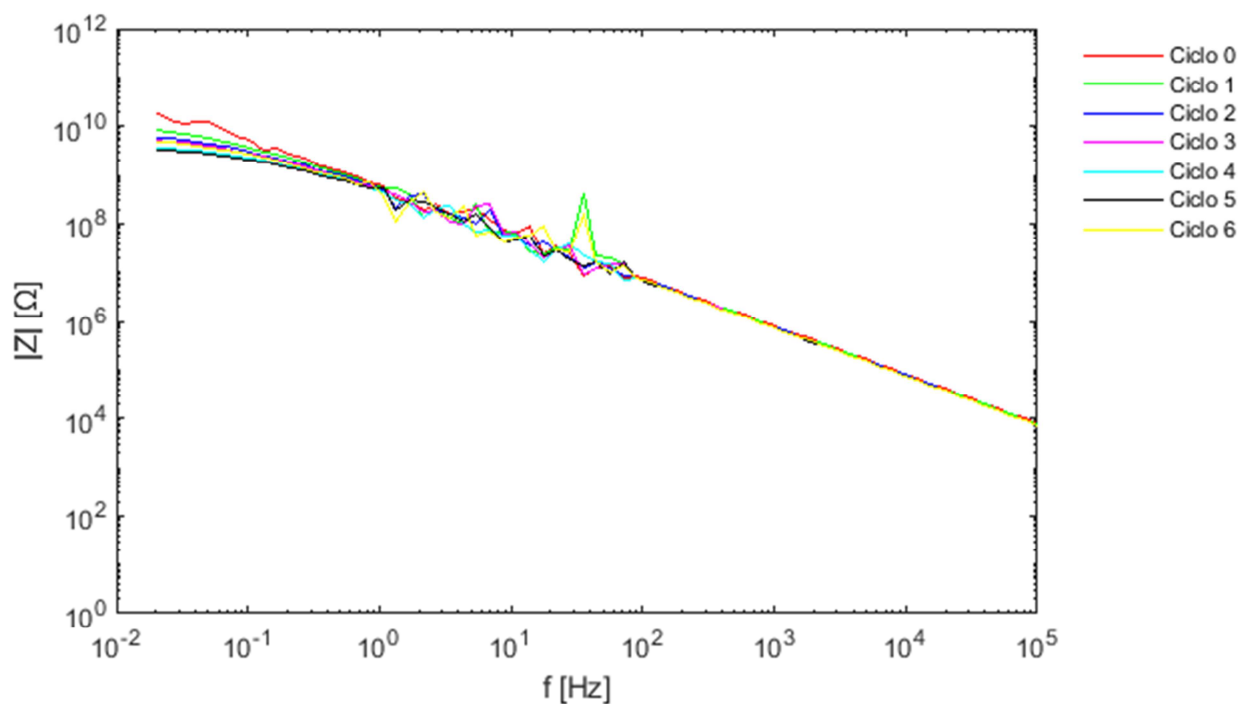


Figura 70. Gráfico de Bode ($|Z|$ vs. f) para REF12.

**Muestra NA**Figura 71. Gráfico de Bode ($|Z|$ vs. f) para NA12.**Muestra ZNA**Figura 72. Gráfico de Bode ($|Z|$ vs. f) para ZNA12.



4.2.3.4 Análisis de resultados de los ensayos ACET

En el caso de los ACET sin exposición a niebla salina, ya se observa que tanto la muestra NA como la ZNA se comportan mejor que la muestra REF.

A pesar de esto, como no se consiguió degradar demasiado las muestras, se decidió realizar una nueva tanda de ensayos ACET con probetas previamente expuestas a niebla salina para poder comparar mejor unos recubrimientos con otros.

Las muestras que habían estado expuestas previamente a 240 horas de niebla salina se degradaron en bastante mayor medida que las muestras que no habían estado expuestas.

Nuevamente se comprueba que la muestra NA se comporta mejor que la muestra REF, y la muestra ZNA tiene un comportamiento muy bueno.

En el caso de la probeta ZNA11, se debe ignorar el último ciclo, ya que el recubrimiento de la probeta se rompió por causas ajenas al ensayo antes de la medida EIS de este ciclo.

Las muestras que habían estado expuestas previamente a 480 horas de niebla salina se degradaron de forma similar a las que habían sido expuestas 240 horas.

En este caso la muestra REF parece comportarse bastante bien, pero al tratarse de probetas pintadas de forma manual y tener sólo una probeta de cada muestra, en este caso se ha considerado una medida anormal.

En el caso de las muestras NA y ZNA se vuelve a comprobar que a pesar de que la muestra NA tiene un buen comportamiento, la muestra ZNA se comporta mucho mejor.



4.2.4 Conclusiones de la segunda fase

Las conclusiones de esta fase de ensayos son las siguientes:

- La escasa adherencia los recubrimientos sigue dando problemas, debería considerarse aplicar los recubrimientos en forma de pintura en vez de mezclando directamente los aditivos con la resina, ya que las pinturas están pensadas para tener una mayor adherencia.
- Hay que prestar atención a la forma de llegar al sustrato para hacer las medidas EIS, hay que buscar una forma de tapar mejor la zona de conexión del electrodo de trabajo tras las medidas.
- El ensayo ACET es una herramienta muy potente que permite obtener resultados similares a los obtenidos en niebla salina en un tiempo muchísimo menor.
- La resina utilizada tiene muy poca flexibilidad y puede agrietarse por cambios de temperatura con facilidad.
- La resina utilizada como base (muestra REF) tiene un efecto barrera muy bueno sin aditivar, lo que hace complicado mejorar su comportamiento y complica el estudio de aditivos en la misma.
- La adición del nanoaditivo estudiado (muestra NA) mejora considerablemente el efecto barrera de la resina utilizada.
- Se ha comprobado que la muestra ZNA presenta un efecto barrera excelente y la adición del nanoaditivo funcionalizado de esta forma mejora considerablemente el efecto barrera de la resina, y por lo tanto ofrece una protección mejor frente a la corrosión.



5 RESUMEN Y CONCLUSIONES

En este trabajo se ha estudiado, mediante el uso de diversos ensayos de envejecimiento acelerado y de técnicas electroquímicas, cómo afecta al comportamiento frente a la corrosión de una resina la adición de determinados nanoaditivos. Durante los ensayos realizados, compuestos de dos fases, se han estudiado en primer lugar cinco muestras de recubrimientos:

- REF
- NA
- XNA
- YNA
- ZNA

Estos recubrimientos han sido ensayados en condiciones reales y en el ensayo de inmersión alterna y en cámara UV.

De esta primera fase se han extraído una serie de conclusiones operacionales que han ayudado para diseñar de mejor forma la segunda fase de ensayos. En la que se ha estudiado con mayor profundidad tres de estas cinco muestras:

- REF
- NA
- ZNA

En esta segunda fase se han realizado ensayos de inmersión alterna combinado con cámara UV igual que en la primera fase, y, además, se han hecho ensayos en cámara de niebla salina y se ha utilizado la técnica electroquímica acelerada (ACET).

El seguimiento mediante medidas periódicas de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) ha permitido concluir con éxito que la adición de estos nanoaditivos es positiva para la resina y consigue mejorar sus propiedades frente a la corrosión notablemente. Concretamente, se ha demostrado que el nanoaditivo



utilizado para la muestra ZNA consigue una mejora importante respecto a las demás muestras.

Este trabajo también ha servido como validación de la técnica ACET, ya que se ha comprobado que en tan sólo un día se pueden obtener resultados similares a los obtenidos en un mes de exposición a niebla salina, o varios meses en inmersión alterna. Esto convierte a la técnica ACET en una herramienta tremendamente útil a la hora de caracterizar y evaluar recubrimientos.



6 TRABAJO FUTURO

Aunque el objetivo del presente trabajo sí se ha cumplido, el proyecto en el que se ve envuelto el mismo todavía está en progreso, y en este apartado se exponen las líneas de trabajo que se van a seguir de cara a futuro gracias a los resultados obtenidos:

- Se va a continuar con los ensayos que todavía siguen en marcha para obtener toda la información posible.
- Para siguientes fases de ensayos se van a realizar pruebas de mejora de adherencia con promotor de adherencia, para que no se produzca la completa delaminación del recubrimiento cuando se produzca un fallo.
- Si no se consigue mejorar la adherencia de la resina base, se debe decidir si se sigue utilizando la misma resina.
- También se evaluará la posibilidad de trabajar con una resina de peor propiedad anticorrosiva que la utilizada para poder apreciar mejor los efectos que produce la adición de nanoaditivos.
- Se van a seleccionar otras moléculas con las que funcionalizar el nanoaditivo utilizado.
- Se va a empezar a trabajar en el efecto self-healing (recubrimientos auto-reparables) de los recubrimientos.

El objetivo final del proyecto es el desarrollo de nanoaditivos multifuncionales que presenten un buen efecto barrera frente a la corrosión y que sean auto-reparables



orientados para su uso en recubrimientos anticorrosivos de altas prestaciones en aplicaciones offshore.



7 REFERENCIAS

- [1] G. Koch, J. Varney, N. Thompson, O. Moghissi, M. Gould y J. Payer, *International Measures of Prevention, Application, and Economics of Corrosion Technologies Study*, Houston, Texas, USA: NACE International, 2016.
- [2] H. Uhlig, «The cost of corrosion to the united states,» *Chemical and Engineering News*, vol. 27, pp. 2764-2767, 1949.
- [3] G. Bierwagen, D. Tallman, J. Li, L. He y C. Jeffcoate, «EIS studies of coated metals in accelerated exposure,» *Progress in Organic Coatings*, vol. 46, nº 2, pp. 149-158, 2003.
- [4] S. Brossia, *Environmental performance of materials section: laboratory assessment of corrosion*, Southwest Research Institute, 2005.
- [5] R. G. Duarte, A. S. Castela y M. G. S. Ferreira, « Influence of ageing factors on the corrosion behaviour of polyester coated systems--A EIS study,» *Progress in Organic Coatings*, vol. 59, nº 3, pp. 206-213, 2007.
- [6] L. Fedrizzi, A. Bergo y M. Fanicchia, «Evaluation of accelerated aging procedures of painted galvanised steels by EIS,» *Electrochimica Acta*, vol. 51, nº 8-9, pp. 1864-1872, 2006.
- [7] ASTM D2247, *Standard Practice for Testing Water Resistance of Coatings in 100 % Relative Humidity*, ASTM International, 2015.
- [8] F. Bedoya Lora, J. Calderón Gutiérrez, Á. Bermúdez Castañeda, J. Castaño González, F. Echeverría Echeverría y J. Maya Montoya, *Análisis de los factores de mayor influencia en la evaluación del desempeño de recubrimientos orgánicos*



mediante ensayos acelerados y espectroscopia de impedancia electroquímica, Medellín, Colombia, 2011.

- [9] B. del Amo, L. Véleva, A. R. di Sarli y C. I. Elsner, «Performance of coated steel systems exposed to different media: Part I. Painted galvanized steel,» *Progress in Organic Coatings*, vol. 50, nº 3, pp. 179-192, 2004.
- [10] L. L. Shreir, R. A. Jarman y G. T. Burstein, *Corrosion*, 3 ed., vol. 1 y 2, New York: Elsevier, 1994.
- [11] «Q-LAB,» [En línea]. Available: <https://www.q-lab.com/es-es/products/q-fog-cyclic-corrosion-chamber/q-fog-crh-cyclic-corrosion-tester>. [Último acceso: 11 9 2018].
- [12] R. L. Howard, S. B. Lyon y J. D. Scantlebury, «Accelerated tests for the prediction of cut-edge corrosion of coil-coated architectural cladding. Part I: cyclic cabinet salt spray,» *Progress in Organic Coatings*, nº 37, pp. 91-98, 2001.
- [13] G. P. Bierwagen, L. Hea, J. Lia, L. Ellingson y D. E. Tallman, «Studies of a new accelerated evaluation method for coating corrosion resistance - thermal cycling testing,» *Progress in Organic Coatings*, vol. 39, pp. 67-78, 2000.
- [14] M. Zapponi, T. Pérez, C. Ramos y C. Saragovi, «Prohesion and outdoors tests on corrosion products developed over painted galvanized steel sheets with and without Cr (VI) species,» *Corrosion Science*, nº 47, pp. 923-936, 2007.
- [15] «Q-LAB,» [En línea]. Available: <https://www.q-lab.com/es-es/products/quv-weathering-tester/quv>. [Último acceso: 7 9 2018].
- [16] «Corrosionpedia,» [En línea]. Available: <https://www.corrosionpedia.com/definition/75/alternate-immersion-test>. [Último



acceso: 7 9 2018].

- [17] A. Baeza Reyes y A. de Jesús García Mendoza, *Principios de electroquímica analítica, Colección de documentos de apoyo*, UNAM, 2011.
- [18] M. Alcaniz Fillol, *Diseño de un sistema de lengua electrónica basado en técnicas electroquímicas voltamétricas y su aplicación en el ámbito agroalimentario*, Valencia, Universidad politécnica de Valencia, 2011.
- [19] J. Mendoza, R. Durán y J. Genescá, *Espectroscopía de impedancia electroquímica en corrosión*, Instituto Mexicano del Petróleo, Facultad de Química, UNAM.
- [20] M. Poelman, M.-G. Olivier, N. Gayarre y J.-P. Petitjean, «Electrochemical study of different ageing tests for the evaluation of a cataphoretic epoxy primer on aluminium,» *Progress in Organic Coatings*, nº 54, p. 55–62, 2005.
- [21] C. Lee y F. Mansfeld, «Automatic classification of polymer coating quality using artificial neural networks,» *Corrosion Science*, vol. 41, pp. 439-461, 1998 .
- [22] E. Armelin, «Corrosion protection with polyaniline and polypyrrole as anticorrosive additives for epoxy paint,» *Corrosion Sciences*, vol. 50, pp. 721-728, 2008.
- [23] R. P. Edavan y R. Kopinski, «Corrosion resistance of painted zinc alloy coated steels,» *Corrosion Sciences*, nº 51, pp. 2429-2442, 2009.
- [24] S. Sathiyarayanan, S. S. Azim y G. Venkatachari, «Corrosion protection of galvanized iron by polyaniline containing wash primer coating,» *Progress in Organic Coatings*, nº 65, pp. 152-157, 2009.
- [25] Y. González-García, S. González y R. M. Souto, «Electrochemical and structural properties of a polyurethane coating on steel substrates for corrosion protection,»



Corrosion Sciences, nº 49, pp. 3514-3526, 2007.

- [26] M. Hosseini, H. Ashassi-Sorkhabi y H. A. Y. Ghasvand, «The mode of action of chromate inhibitor in epoxy primer on galvanized steel,» *Journal of Rare Earths*, nº 25, pp. 537-543, 2007.
- [27] B. Lengyel, L. Meszaros, G. Meszaros, E. Fekete, F. Janaszik y I. Szenes, «Electrochemical and structural properties of a polyurethane coating on steel substrates for corrosion protection,» *Corrosion Sciences*, nº 49, pp. 11-14, 2007.
- [28] E. D. Kiosidou, A. Karantonis y P. D. I., «Evaluation of Barrier Properties of Antifouling Coatings on Naval Steel,» *Chemical engineering transactions*, vol. 41, pp. 301-307, 2014.
- [29] R. Vera, E. Cruz, M. Bagnara, R. Araya, R. Henríquez, A. Díaz-Gómez y P. Rojas, «Evaluation of Anticorrosive Coatings on Carbon Steel in Marine Environments: Accelerated Corrosion Test and Field Exposure,» *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 13, pp. 898-914 , 2018.
- [30] ISO 17463, *Pinturas y barnices - Líneas directrices para la determinación de las propiedades anticorrosivas de los recubrimientos orgánicos mediante técnica electroquímica cíclica acelerada*, International Organization for Standardization, 2014.
- [31] M. J. Gimeno, *Evaluación de recubrimientos anticorrosivos mediante técnicas electroquímicas. Correlación con niebla salina*, Castellón: Universitat Jaume I, departamento de Ingeniería de Sistemas Industriales y Diseño, 2016.
- [32] ASTM G3, *Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing*, ASTM International, 1989.



- [33] ASTM G106, *Standard Practice for Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements*, ASTM International, 1989.
- [34] ISO11130, *Corrosion of metals and alloys - Alternate immersion test in salt solution*, International Organization for Standardization, 2017.
- [35] ISO11507, *Paints and varnishes -- Exposure of coatings to artificial weathering -- Exposure to fluorescent UV lamps and water*, International Organization for Standardization, 2007.
- [36] ISO9227, *Corrosion tests in artificial atmospheres - Salt spray tests*, International Organization for Standardization, 2012.